



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ **Offenlegungsschrift**
⑯ ⑯ **DE 100 22 371 A 1**

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 100 22 371.0
⑯ ⑯ Anmeldetag: 8. 5. 2000
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 23. 11. 2000

⑯ Int. Cl. 7:
C 09 D 11/10

C 09 D 17/00
C 08 L 51/06
C 08 J 7/04
C 08 K 13/02
C 09 D 5/02
C 09 B 45/04

DE 100 22 371 A 1

⑯ Innere Priorität:
199 23 073. 0 20. 05. 1999

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Giesecke, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 51519 Odenthal, DE; Hauschel, Bernd, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen, DE; Nyssen, Peter-Roger, Dipl.-Ing., 41542 Dormagen, DE; Pfützenreuter, Dirk, 51399 Burscheid, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Ppropfcopolymere enthaltende Feststoffpräparationen
⑯ Feststoffpräparationen, enthaltend
a) wenigstens einen partikulären Feststoff,
und
b) ein wasserdispergierbares Ppropfcopolymer, aufgebaut
aus mindestens einem hydrophoben, ethylenisch unge-
sättigten Monomer,
gegebenenfalls einem oder mehreren ethylenisch unge-
sättigten hydrophilen Monomeren,
sowie wenigstens einem natürlichen Schutzkolloid oder
einem aus einem natürlichen Schutzkolloid durch Deriva-
tisierung oder thermischen, enzymatischen, oxidativen,
hydrolytischen oder bakteriologischen Abbau gewonne-
nen Schutzkolloid mit einer mittleren Molmasse von $M_n > 500\text{g/mol}$.

DE 100 22 371 A 1

DE 100 22 371 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Ppropfcopolymere enthaltende Feststoffpräparationen, deren Herstellung, sowie diese enthaltende Zubereitungen und ihre Verwendung zum Pigmentieren von natürlichen und synthetischen Materialien.

- 5 Zur Pigmentierung von wässrigen und nicht wässrigen Anstrichmitteln (Dispersionsfarben, Lacke), wie z. B. von wässrigen Beschichtungsmassen für Gewebe und Papier, von Papier in der Masse, von Baustoffen, insbesondere Beton, Putze, Mörtel, Asphalt, von natürlichen und synthetischen Polymeren, sowie von wässrigen und nicht wässrigen Tinten, insbesondere Ink-Jet-Tinten, werden heute partikuläre Feststoffe, insbesondere anorganische und organische Pigmente, zusammen mit Dispergatoren in Form von Präparationen eingesetzt. Aufgabe der Dispergatoren ist die physikalische 10 Stabilisierung der feinpartikulären Feststoffe (Primärteilchen) in der Präparation bzw. im Anwendungsmedium gegen Reaggregation, Reagglomeration oder Flockung. Ferner dienen sie zur Desaggregation und Stabilisierung der i. A. in Aggregaten oder Agglomeraten vorliegenden Feststoffe oder Pulverpigmente während der Herstellung der Präparationen sowie insbesondere bei der Synthese organischer Farbpigmente als Hilfsmittel zur Steuerung der Morphologie, Kristallisation und der Oberflächeneigenschaften.
- 15 10 Als Dispergatoren werden i. A. nichtionogene, anionische, kationische oder amphoterische Verbindungen mit Molmassen i. d. R. von 500 bis 500000 g/mol eingesetzt. Ionogene Dispergatoren sind in vielen Fällen Polyelektrolyte, die meist in wässrigen Anwendungen in Frage kommen und infolge elektrostatischer Abstoßung gegebenenfalls in Verbindung mit sterischer Stabilisierung die feinpartikulären Feststoffe stabilisieren. Nichtionogene Dispergatoren stabilisieren die Teilchen durch sterische Effekte und sind charakterisiert durch pigmentaffine Gruppen und im Dispergiermedium oder Anwendungsmedium, z. B. Bindemittel, lösliche oder affine Gruppen.

Für die Wechselwirkung zwischen Dispergatoren und Feststoffteilchen sind vornehmlich elektrostatische, hydrophobe und Wasserstoff-Bindungskräfte verantwortlich.

Ionogene Dispergatoren besitzen den Nachteil, daß ihre stabilisierende Wirkung stark von der Elektrolyt-Konzentration des Dispergier- oder Anwendungsmediums abhängig ist.

- 20 25 Bei vielen partikulären Feststoffen, insbesondere anorganischen und organischen Pigmenten, können aufgrund der überwiegend hydrophilen Natur der Teilchenoberflächen hydrophobe Wechselwirkungen zu den Dispergatoren nur ungenügend genutzt werden. Neben der daraus resultierenden mangelnden Stabilisierung der Teilchen sind oft weitere Nachteile der Präparationen zu nennen wie z. B. erhöhtes Schaumverhalten in Verbindung mit nichtionogenen Netzmitteln und/oder Dispergatoren und Polyelektrolyten, überhöhte Dispergatorkonzentrationen, mangelhafte Produkteigenschaften wie z. B. mangelnde Farbausbeute bei organischen und anorganischen Farbpigmenten sowie Unverträglichkeiten in den Anwendungsmedien, wie z. B. Flokkulation oder gar Entmischung der Komponenten.

30 35 Daher besteht ein Bedarf an Feststoffpräparationen, insbesondere Pigment- oder wasserunlöslichen Farbstoff- oder Aufhellerpräparationen mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften.

Es wurden nun Feststoffpräparationen gefunden, enthaltend

- 35 a) einen partikulären Feststoff, insbesondere ein anorganisches oder organisches Pigment, Ruß, Füllstoff- oder Metallpigment, wasserunlöslicher oder -schwerlöslicher Farbstoff oder optischer Aufheller

und

- 40 b) ein wasserdispergierbares Ppropfcopolymer, aufgebaut aus mindestens einem hydrophoben, ethylenisch ungesättigten Monomer, gegebenenfalls einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten hydrophilen Monomeren, sowie wenigstens einem natürlichen Schutzkolloid oder einem aus einem natürlichen Schutzkolloid durch Derivatisierung oder thermischen, enzymatischen, oxidativen, hydrolytischen oder bakteriologischen Abbau gewonnenen Schutzkolloid mit einer mittleren Molmasse von $M_n > 500$ g/mol.

Partikuläre Feststoffe der Komponente a)

- 50 Unter partikuläre Feststoffe seien organische oder anorganische Feststoffe verstanden, die in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich oder schwerlöslich sind, wobei unter in Wasser schwerlöslich eine Löslichkeit von weniger als 100 mg/l bei 20°C verstanden wird, und die eine Teilchengröße ihrer Primärpartikel von weniger als 100 µm, insbesondere weniger als 10 µm besitzen. Sie können polymerer, amorpher oder kristalliner Natur sein, und lyophile, lyophobe oder amphiphile Eigenschaften besitzen, insbesondere lyophile oder amphiphile, ganz besonders hydrophile Eigenschaften.

55 Im Sinne der Erfindung unterliegen sie keiner Beschränkung.

Besonders bevorzugt sind anorganische und organische Pigmente, wasserunlösliche Farbstoffe und optische Aufheller, Ruß sowie Metall- und Füllstoffpigmente.

Als Pigmente und Füllstoffe kommen die nach dem Stand der Technik bekannten in Frage wie z. B. zu entnehmen aus:

- 60 Lückert, Pigment + Füllstoff Tabellen, 5. Auflage, Laatzen, 1994.

Als anorganische Weißpigmente sind insbesondere zu nennen Oxide, wie z. B. Titandioxid, Zinkoxid (ZnO, Zinkweiß), Zirkonoxid, Carbonate wie z. B. Bleiweiß, Sulfate, wie z. B. Bleisulfat, und Sulfide wie z. B. Zinksulfid, und Lithopone; besonders bevorzugt ist Titandioxid.

- 65 Als anorganische Buntpigmente sind zu nennen die aus der Gruppe der Oxide und Hydroxide in Form ihrer anorganischen Einzelverbindungen oder Mischphasen, insbesondere Eisenoxidpigmente, Chromoxidpigmente und oxidische Mischphasenpigmente mit Rutil- oder Spinellstruktur, sowie Bismutvanadat-, Cadmium-, Cersulfid-, Chromat-, Ultramarin- und Eisenblaupigmente.

Beispiele von Eisenoxidpigmenten sind Pigmente von Colour Index Pigment Yellow 42, Pigment Red 101, Pigment

DE 100 22 371 A 1

Blue 11, Pigment Brown 6 sowie transparente Eisenoxidpigmente.

Beispiele von Chromoxidpigmenten sind Pigmente von Colour Index Pigment Green 17 und Pigment Green 18.

Beispiele oxidischer Mischphasenpigmente sind Nickeltitan- und Chromititangelb, Cobaltgrün und -blau, Zink-eisen- und Chrom-eisen-braun sowie Eisen-manganschwarz und Spinellschwarz.

Als anorganische Schwarzpigmente sind beispielsweise solche zu nennen, wie sie bereits oben zusammen mit den anorganischen Buntpigmenten beschrieben werden, insbesondere Eisenoxidschwarz, Spinellschwarz sowie schwarze oxidative Mischphasenpigmente.

Die anorganischen Pigmente können im Übrigen, je nach Einsatzgebiet, organisch oder anorganisch nachbehandelt sein.

Als Füllstoffe seien insbesondere von den genannten Pigmenten verschiedene, vornehmlich helle und gegenüber dem Bindemittel der Komponente b) inerte Substanzen verstanden. Besonders bevorzugt zeichnen sich die Füllstoffe durch eine gegenüber den vorgenannten Weißpigmenten niedrigere optische Brechungszahl aus.

Als Beispiele anorganischer Füllstoffe seien genannt Carbonate, wie z. B. Kreide, Calcit oder Dolomit, Siliziumdioxid (Quarzmehl), natürliche oder synthetische Kieselsäuren, Silicate, wie z. B. Talkum, Kaolin oder Glimmer, und Sulfate wie z. B. Schwerspat oder Bariumsulfat (Blanc fix).

Als organische Füllstoffe sind beispielsweise polymere Pulver und sogenannte Hollow Spheres zu nennen.

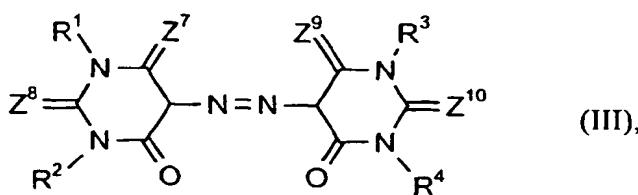
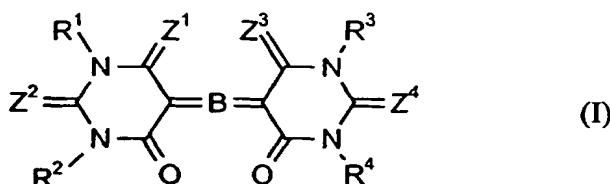
Ebenso kommen nanoskalige Pigmente nichttoxischer Keramiken in Frage, insbesondere solche aus der Gruppe der Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Elemente Ti, Zr, Hf, Si, Ge und Sn mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 0,1 bis 50 nm.

Geeignete organische Pigmente sind z. B. solche der Monoazo-, Disazo-, verlackte Azo-, β -Naphthol-, Naphthol AS-, Benzimidazolon-, Disazokondensations-, Azo-Metallkomplex-, Azo-Methinnimetallkomplex-, Isoindolinon- und Isoindolin-Reihe, ferner polycyclische Pigmente z. B. aus der Phthalocyanin-, Chinacridon-, Perylen-, Perinon-, Thioindigo-, Anthrachinon-, Dioxazin-, Chinophthalon- und Diketopyrrolopyrrol-Reihe. Außerdem geeignet sind verlackte Farbstoffe wie Ca-, Mg- und Al-Lacke von sulfonsäure- und/oder carbonsäuregruppenhaltigen Farbstoffen, sowie auch Ruß, die im Rahmen dieser Anmeldung als Pigmente verstanden werden und von denen eine große Zahl beispielsweise aus Color-Index 2. Auflage bekannt sind.

Insbesondere sind saure bis alkalische Ruß zu nennen, die nach dem Gas- oder Furnacerußverfahren gewonnen werden, sowie chemisch oberflächenmodifizierte Ruß, beispielsweise sulfo- oder carboxylgruppenhaltige Ruß.

Es kommen auch Mischkristallisationen (solid-solution) der genannten organischen Pigmente, Mischungen organischer und/oder anorganischer Pigmente, mit anorganischen Pigmenten oder Ruß, beschichtete Metallpigmente, Glimmer- oder Talkumpigmente, z. B. im CVD-Verfahren mit Eisenoxid beschichteten Mica, sowie Mischungen der genannten Pigmente untereinander in Betracht.

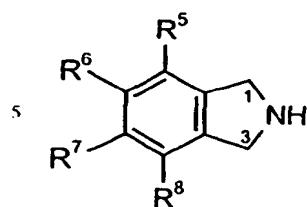
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente a) wenigstens ein Pigment der Formel (I) bis (III) oder deren tautomere Formen eingesetzt.



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, Cycloalkyl, insbesondere $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkyl, Aryl, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Aralkyl, insbesondere $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ -Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, wie Benzyl oder Ethyl-Phenyl, oder Hetaryl stehen,

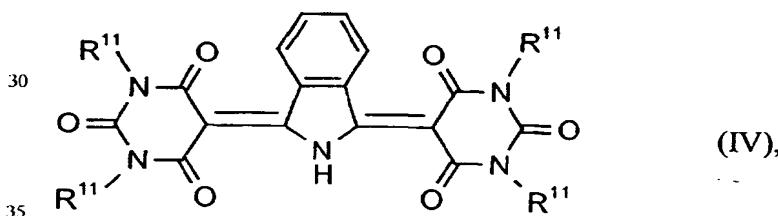
B den Rest eines Isoindolins der Formel



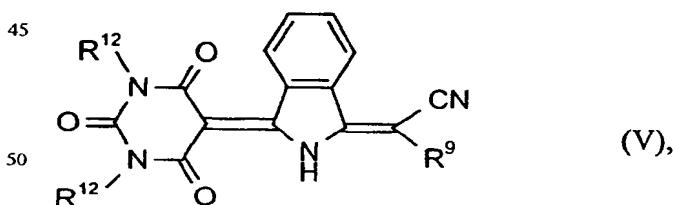
- 10 bedeutet, wobei die Verknüpfung mit den beiden Doppelbindungen in der 1- und 3-Position des Isoindolins erfolgt, und
 R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, insbesondere F, Cl und Br, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₆-C₁₀-Aryloxy stehen,
 A den Rest eines Cyanmethylen der Formel



- bedeutet, worin
 20 R⁹ für einen elektronenanziehenden Rest steht und
 Z¹ bis Z¹⁰ unabhängig voneinander für O oder NR¹⁰ stehen,
 worin
 R¹⁰ für Wasserstoff oder Cyan steht.
 Die Pigmente der Formel (I) sind beispielsweise aus DE-A-39 35 858 bekannt, die der Formel (II) beispielsweise aus
 25 US-A-5.177.209 und die der Formel (III) beispielsweise aus EP-A-74 515 bekannt.
 Bevorzugte Pigmente der Formel (I) sind symmetrische Isoindolin-Pigmente, die der Formel (IV) entsprechen



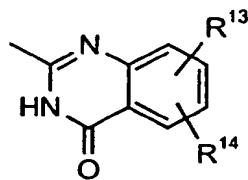
- worin
 R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl bedeutet.
 Ganz besonders bevorzugte Pigmente der Formel (I) entsprechen der Formel (IV), worin R¹¹ für Wasserstoff steht.
 Vorzugsweise steht R⁹ für einen Rest, dessen Hammett'sche Substituentenkonstante (para) > 0 ist. Eine entsprechende
 40 Auflistung von Hammett'schen Substituentenkonstanten findet sich z. B. in Sykes, Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, 9. Auflage, Weinheim, VCM Verlagsgesellschaft, 1988, oder kann nach bekannten Verfahren bestimmt werden.
 Bevorzugte Pigmente der Formel (II) sind unsymmetrische Isoindolin-Pigmente der Formel (V)



- worin
 R⁹CN, gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Aralkyl, insbesondere C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-alkyl, oder C₆-C₁₀-Aryl substituiertes Aminocarbonyl, insbesondere CONHCH₃, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₆-C₁₀-Aryloxy carbonyl oder Hetaryl, insbesondere einen Rest der Formel (VI) oder (VII) bedeutet

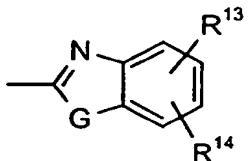
60

65



(VI),

5



(VII),

10

15

worin

R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, insbesondere Cl, Br und F, C¹-C₆-Alkyl, C¹-C₆-Alkoxy oder 20

C¹-C₆-Alkoxy carbonyl bedeuten oder

R¹³ und R¹⁴ zusammen den Rest eines ankondensierten Benzolringes bedeuten,

G für O, S, NH oder N(C¹-C₄-Alkyl) steht,

und

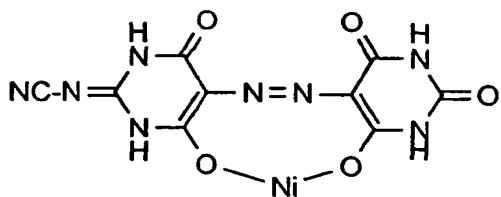
R¹² Wasserstoff, C¹-C₆-Alkyl oder Phenyl bedeutet.

Ganz besonders bevorzugte Pigmente der Formel (V) sind solche, worin R⁹ für CONHCH₃ steht und R¹² die obenge-nannte Bedeutung hat, insbesondere solche, worin R⁹ für CONHCH₃ und R¹² für Wasserstoff steht.

Bevorzugte Pigmente sind Salze, Komplexe, Einschlußverbindungen, feste Lösungen sowie Interkalationsverbindungen der Formel (III). Solche sind beispielsweise aus EP-A 74 515 bekannt. Als Salze und Komplexe der Verbindungen der Formel (III) kommen vorzugsweise die Salze und Komplexe der Mono-, Di-, Tri- und Tetraanionen mit den Metallen Li, Cs, Mg, Cd, Co, Al, Cr, Sn, Pb, besonders bevorzugt Na, K, Ca, Sr, Ba, Zn, Fe, Ni, Cu, Mn, in Betracht. Besondere Bedeutungen kommen den Nickelsalzen, bzw. -komplexen und deren festen Lösungen, Interkalations- und Einschluß-verbindungen zu. Besonders bevorzugt ist eine Einschlußverbindung, Interkalationsverbindung, feste Lösung eines Salzes oder eines Komplexes der Azobarbitursäure, besonders bevorzugt des Azobarbitursäure-Nickel-1 : 1-Komplexes.

Bei der eingeschlossenen Verbindung handelt es sich vorzugsweise um eine cyclische oder acyclische organische Verbindung, vorzugsweise um Carbonsäure- oder Sulfonsäureamide, Harnstoff oder substituierte Harnstoffe sowie Heterocyclen, insbesondere 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin, Acetoguanamin und Benzoguanamin.

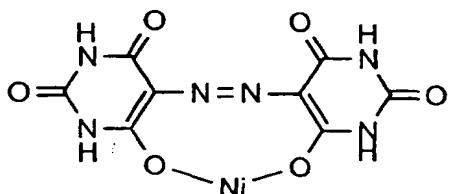
Besonders bevorzugte Pigmente der Formel (III) entsprechen den Formeln (VIII) und (IX)



(VIII),

40

45



(IX),

50

55

insbesondere in Form ihrer Einschlußverbindungen oder Interkalationsverbindungen, wobei als eingeschlossene Verbin-dung 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin, Acetoguanamin oder Benzoguanamin bevorzugt ist.

Als in Wasser unlösliche Farbstoffe seien Dispersionsfarbstoffe oder Weißtöner (optische Aufheller) genannt; Bei-spiele für Dispersionsfarbstoffe sind solche aus der Azo-, Disazo-, Anthrachinon-, Cumarin-, Isoindolinon-, Chinolin- und Methinreihe.

Beispiele für Weißtöner sind solche aus der Reihe der entsprechend substituierten Stilben-, Naphthalamin-, Pyrazolin-, Heteroarylcumarin-, Benzoxazol-, Benzofuran- und Pyranderivaten.

60

65

Pfropfpolymer der Komponente b)

Das Pfropfpolymer der Komponente b) ist vorzugsweise aufgebaut aus

DE 100 22 371 A 1

- 1) 90-100 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter, hydrophober Monomere
 - 2) 0-10 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter, hydrophiler Monomere
 - 3) 5-300 Gew.-% wenigstens eines natürlichen Schutzkolloids oder eines aus diesem durch Derivatisierung oder thermischen, enzymatischen, bakteriologischen, oxidativen oder hydrolytischen Abbau gewonnenen Schutzkolloids mit $Mn > 500 \text{ g/mol}$,
- 5 wobei die Summe aus 1) und 2) 100% beträgt und die Menge an 3) auf diese Summe bezogen ist.

Als unter 1) genannte Monomere kommen alle hydrophoben ethylenisch ungesättigten Monomere wie z. B. Styrol, substituierte Styrole wie α -Methylstyrol oder Vinyltoluol, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von Alkoholen mit 10 1-18 C-Atomen wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-, iso- oder tert-Butylacrylat, Hexylacrylat, Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, ferner Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- oder tert-Butylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Stearylmethacrylat etc. in Frage. Weitere Beispiele sind Monomere wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Butadien, Isopren, Vinylchlorid, Vinylacetat oder Vinylpropionat.

Als unter 2) genannte hydrophile Monomere kommen ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie z. B. Acrylsäure, 15 Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, Styrolsulfonsäure, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat etc. in Frage. Weiterhin kommen (Meth)acrylsäure- bzw. (Meth)acrylamidderivate in Frage, die eine kovalent gebundene Dialkylaminogruppe enthalten. Weiterhin kommen die Quaternisierungsprodukte dieser (Meth)acrylsäure- bzw. (Meth)acrylamidderivate in Frage. Beispiele hierfür sind Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamid-Chlorid etc. Darüber hinaus kommen ethoxylierte (Meth)acrylate in Frage.

Als unter 3) genannte Schutzkolloide kommen vorzugsweise Polyhydroxyverbindungen wie z. B. Stärke und Stärkerivate, oxidativ, sauer, thermisch, bakteriologisch oder enzymatisch abgebaut Stärke, Cellulose und Cellulosederivate, Gelatine, Xanthan, Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose, Alginsäure, Casein oder Pektin in Frage.

25 Bevorzugt sind hierbei Schutzkolloide mit ionischen Gruppen wie anionische oder kationische Stärken, da sich dann eine ionische Wechselwirkung mit der Pigmentoberfläche ausbilden kann. Anionische, mit Carboxylgruppen modifizierte Stärke kann einfach durch oxidativen Abbau nativer Stärke mit Natriumhypochlorit hergestellt werden, kationische Stärke wird üblicherweise durch Derivatisierung mit 2,3-Epoxypropyltrimethyl-ammoniumchlorid hergestellt. Ebenso können Phosphatstärke oder Carboxymethylcellulose als Schutzkolloide mit anionischen Gruppen eingesetzt werden.

30 Besonders bevorzugt ist die Verwendung von mit Hypochlorit oxidativ abgebauter Stärke als Schutzkolloid.

Das unter b) beschriebene Ppropfopolymer ist vorzugsweise dadurch erhältlich, daß man wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer und gegebenenfalls ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte hydrophile Monomere in Emulsion polymerisiert, wobei wenigstens ein natürliches Schutzkolloid oder ein aus diesen durch Derivatisierungen, oder thermischen, enzymatischen, bakteriologischen, oxidativen oder hydrolytischen Abbau gewonnenes Schutzkolloid mit einem Molgewicht $Mn > 500 \text{ g/mol}$ anwesend ist.

35 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Präparation enthaltend a) und b), das dadurch gekennzeichnet ist, daß man entweder die beiden Komponenten a) und b) in Wasser mischt und die Mischung von a) und b) gegebenenfalls abtrennt oder daß man die Aufbaukomponenten von b) in Gegenwart der Komponente a) emulsionspolymerisiert und die so hergestellte Mischung aus a) und b) gegebenenfalls isoliert.

40 Die Herstellung von Polymeren in Gegenwart eines Pigments und eines Schutzkolloids bzw. Emulgators ist zwar aus der EP-A 104498 bekannt. Dort ist jedoch die Verkapselung der Pigmenteilchen durch Polymerisation der hydrophoben Monomere beschrieben, wobei das Schutzkolloid bzw. der Emulgator zur Stabilisierung der Pigmente, aber nicht als Ppropfgrundlage dient. Typischerweise wird als Emulgator ein Nonylphenolethoxylat verwendet. Weiterhin wird dort zumindest ein Teil der Monomermenge vorgelegt, bevor die Polymerisation gestartet wird, um die Adsorption der Monomere auf den Feststoffteilchen und damit eine möglichst gute Verkapselung zu erreichen. Im erfundungsgemäßen Fall ist dies nicht notwendig: die Polymerdispersion, die die Komponente b) enthält, kann vorzugsweise entweder in Abwesenheit der Komponente a) hergestellt werden oder man synthetisiert die Komponente b) im Zulaufverfahren in Anwesenheit der Komponente a), wobei Feststoffteilchen und Schutzkolloid in wässriger Suspension vorgelegt werden und die Monomere und der Radikalstarter parallel zudosiert werden.

50 Aus der Patentschrift DE 42 21 381 sind Ppropfpolymere zur Pigmentdispersierung bekannt, die durch radikalische Ppropfpolymmerisation von Zuckern und einer Mischung aus monoethylenisch ungesättigten carbonsäuregruppenhaltigen und sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren hergestellt werden. Dabei werden stark anionische und wasserlösliche Ppropfpolymere als Dispergiermittel erhalten. Die erfundungsgemäßen Ppropfpolymere sind dagegen nicht wasserlöslich, sondern liegen als sterisch stabilisierte Latexteilchen im Wasser vor.

55 In der EP-A 722 994 sind weiterhin pigment- und ppropfpolymehaltige Tintenpräparationen beschrieben, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Ppropfpolymere als Ppropfgrundlage Polyacrylsäure enthalten, auf die hydrophobe Seitenketten aufgeppropft sind.

Schließlich sind in der EP-A 826751 wässrige Präparationen beschrieben, die Feststoffteilchen und amphiphile Ppropfpolymere als Dispergiermittel enthalten, wobei sowohl der hydrophobe als auch der hydrophile Teil des Ppropfpolymers aus ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden. Im Fall der vorliegenden Erfindung wird lediglich die hydrophobe Ppropfaulage durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere hergestellt, während das Schutzkolloid c) bereits in oligomerer bzw. polymerer Form vorliegt und einen Naturstoff darstellt oder aus einem solchen gewonnen wurde.

60 Die radikalisch initiierte Polymerisation kann diskontinuierlich im batch-Verfahren, semikontinuierlich im Zulaufverfahren oder auch kontinuierlich in einer Rührkesselkaskade oder einem Strömungsrohr durchgeführt werden. Bevorzugt ist im erfundungsgemäßen Fall das Zulaufverfahren.

Vorzugsweise wird die Polymerisation unter weitgehendem Sauerstoffausschluß durchgeführt. Geeignet ist hierzu z. B. eine Inertgasatmosphäre aus Stickstoff.

DE 100 22 371 A 1

Für die Durchführung des Batch- oder Zulaufverfahrens eignet sich ein Rührwerkskessel. Dabei ist während der gesamten Polymerisation vorzugsweise auf gute Durchmischung des Reaktionsansatzes mit Hilfe eines geeigneten Rührers zu achten.

Üblicherweise wird die Polymerisation bei Temperaturen von 30–100°C, bevorzugt bei 70–95°C durchgeführt. Reaktionstemperaturen von über 100°C können ebenfalls angewendet werden, wenn in einem Druckreaktor unter Überdruck gearbeitet wird. 5

Die Reaktionszeiten liegen vorzugsweise zwischen 0,5 und 20 Stunden, bevorzugt zwischen 0,75 und 5 Stunden.

Beim Batch-Verfahren werden bevorzugt die Feststoffteilchen, das Schutzkolloid, die Monomere und der Radikalstarter in wässriger Phase vorgelegt und gut durchmischt. Gegebenenfalls können zur Erhöhung der Dispergierwirkung noch Emulgatoren zugesetzt werden. Die Polymerisation wird durch Erhitzen des Reaktionsansatzes auf eine geeignete Temperatur gestartet, wodurch die Zerfallsgeschwindigkeit des jeweiligen Initiators i. A. so groß wird, daß die Polymerisation in Gang bleibt. Üblicherweise wird die Temperatur bis zum fast vollständigen Umsatz der Monomere bei diesem Wert gehalten. 10

Beim Zulaufverfahren werden vorzugsweise zur wässrigen Suspension, die die Feststoffteilchen und das Schutzkolloid enthält, der Radikalstarter und die Monomere – einzeln oder als Mischung – bevorzugt gleichmäßig zudosiert. Möglich ist auch eine gestaffelte oder ungleichmäßige Zugabe der einzelnen zuzugebenden Komponenten. Gegebenenfalls können zur Erhöhung der Dispergierwirkung ebenfalls Emulgatoren zugesetzt werden. 15

Als Emulgatoren sind z. B. anionische oder nichtionische niedermolekulare Emulgatoren wie Natriumalkylsulfate bzw. -sulfonate, Natriumalkylbenzolsulfonate, Sulfobernsteinsäureester, Fetalkoholpolyglykolether, Alkylarylpolyglykolether etc. geeignet. Geeignet sind auch polymere anionische Emulgatoren auf Basis von Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten oder auf Basis von Oligourethanen, wie sie z. B. in den europäischen Patentanmeldungen EP-A 331 066 und EP-A 400 410 beschrieben sind. 20

Als Initiatoren sind pffropsaktive wasserlösliche Redoxsysteme geeignet. Weniger geeignet sind wasserunlösliche oder wenig wasserlösliche Initiatoren auf Basis organische Peroxide oder organischer Azoverbindungen. 25

Als wasserlösliche Redoxsysteme können z. B. konventionelle Initiatoren wie Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat oder Wasserstoffperoxid in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumidithionit, Ascorbinsäure bzw. Hydroxymethansulfinsäure-Natriumsalz verwendet werden. Weiterhin geeignet sind Redoxsysteme aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallsalzen, wie sie z. B. in "Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, S. 2168" beschrieben sind. Als Schwermetalle kommen z. B. Cer, Eisen und Mangan in Frage. Bevorzugt sind diese metallionenhaltigen Redoxsysteme, besonders bevorzugt ist das Redoxsystem aus Wasserstoffperoxid und einem Eisen(II)salz wie Eisen(II)sulfat oder Eisenammoniumsulfat. 30

Durch die Verwendung der Kombination Wasserstoffperoxid-Schwermetallsalz wird eine besonders gute Pffropfung der Vinylmonomere auf das Schutzkolloid erreicht. Als Pffropfausbeute wird derjenige Teil des Polymeren verstanden, der nach Abschluß der Polymerisation chemisch an das Schutzkolloid gebunden ist. Um eine vorzeitige Redoxreaktion zu vermeiden, werden das Schwermetallsalz und das Wasserstoffperoxid getrennt zugegeben. Üblicherweise wird das Schwermetallsalz vor Start der Polymerisation dem Ansatz zugesetzt, während das Wasserstoffperoxid beim bevorzugten Zulaufverfahren parallel mit den Monomeren dosiert wird. Das Schwermetallsalz kann aufgrund seiner katalytischen Wirkung in recht geringen Mengen verwendet werden, üblich sind Konzentrationen von 10–300 mg Metallkation/kg, die Verwendung höherer bzw. niedrigerer Mengen ist nicht ausgeschlossen. Wasserstoffperoxid (als 100%ige Ware berechnet) wird vorzugsweise in Konzentrationen von 0,2–5,0 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren) verwendet. 35

Möglich ist auch die Mitverwendung der zuerst genannten Radikalstarter, wobei vor allem der Zusatz eines Reduktionsmittels Vorteile bietet, wenn das System Schwermetallsalz-Wasserstoffperoxid verwendet wird. Das Reduktionsmittel kann entweder parallel zu Monomerumischung und Wasserstoffperoxid dosiert werden, oder es kann zusammen mit dem Schwermetallsalz vorgelegt werden. 40

Zusätzlich ist die Mitverwendung von Kettenüberträgern bzw. Reglern möglich, wodurch das mittlere Molekulargewicht der aufgepffropsten Polymerketten im allgemeinen reduziert wird. Als Kettenüberträger kommen z. B. Ethylmercaptan, n-Butylmercaptan, tert.-Butylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan etc. in Frage. 45

Üblicherweise kommt die Polymerisation bei Verwendung des Startersystems aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallsalz bei Monomerumsätzen von 95–98% zum Erliegen. Es ist jedoch möglich, diesen relativ hohen Restmonomerengehalt durch Zusatz eines lipophilen, in Wasser schwerlöslichen Radikalstarters wesentlich zu reduzieren. Dazu kommen gängige organische Peroxide wie tert-Butylhydroperoxid, Di-tert-Butylperoxid, Dihenzoylperoxid oder Cumolhydroperoxid in Frage. 50

Um Suspensionen mit niedrigem Restmonomerengehalt zu erhalten, polymerisiert man zunächst unter Verwendung des Redoxsystems aus Schwermetallkation und Wasserstoffperoxid und gibt nach vollständigem Zerfall des Wasserstoffperoxids z. B. ein in Wasser schwerlösliches organisches Peroxid zu. Die in Wasser schwerlöslichen organischen Peroxide sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur kleiner als 1% ist. 55

Die Polymerisation wird bei pH-Werten von 2–9, bevorzugt im schwach sauren Bereich bei pH-Werten von 2,5–6 durchgeführt. Der pH-Wert kann vor oder während der Polymerisation mit üblichen Säuren bzw. Basen wie Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak etc. auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Ebenso ist die Einstellung nach Beendigung der Polymerisation mit gängigen Säuren bzw. Basen möglich. 60

Die erfundungsgemäßen Feststoffpräparationen enthaltend die Komponente a) und b) sind hervorragend geeignet zur Dispergierung und Pigmentierung in einer Vielzahl von wässrigen und nicht wässrigen Dispergier- und Anwendungsmedien. Insbesondere sind sie geeignet zur Pigmentierung hydrophober Medien und besitzen im Vergleich zu den reinen Feststoffen der Komponente a) eine erhöhte Stabilität in unpolaren organischen Medien bzw. in Verbindung mit gegebenenfalls mitzuverwendenden Dispergatoren in polaren organischen und wässrigen Medien. 65

Gegenstand der Erfindung sind ferner Zubereitungen enthaltend neben den Komponenten a) und b) zusätzlich

- c) mindestens ein Dispergiertmittel und
- d) gegebenenfalls ein wässriges und/oder organisches Medium.

5

Dispergiertmittel der Komponente c)

Die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen aus den Feststoffpräparationen enthaltend die Komponente a) und b) zu verwendenden Dispergiertmittel der Komponente c) können nichtionogene, anionische, kationische oder ampholare oberflächenaktive Verbindungen sein.

10 Sie unterliegen im Sinne der Erfindung grundsätzlich keiner Beschränkung. Je nach Verwendung der Feststoffpräparationen bzw. deren Zubereitungen sind geeignete Verbindungen c) dem Fachmann zugänglich und können beispielsweise aus "Surfactants Europa" 3rd Edition, edited by Gordon L. Hollis, 1995, entnommen werden.

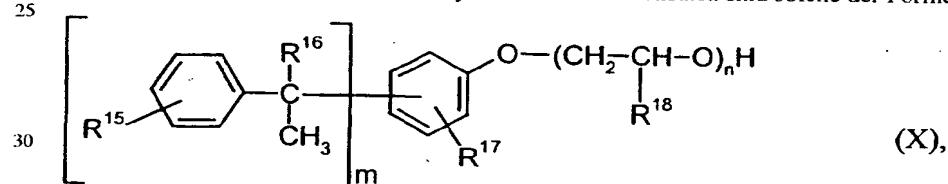
15 Im allgemeinen werden in Zubereitungen, die als zusätzliche Komponente d) Wasser enthalten bzw. die in wässrigen oder wässrig-organischem Medium zur Anwendung kommen, sowohl ionogene als auch nichtionogene Dispergiertmittel eingesetzt, die mindestens eine zu den Feststoffpräparationen affine Anker-Gruppe mit einem hohen Adsorptionsvermögen besitzen und entweder ionische Gruppen zur elektrostatischen Stabilisierung, hydrophile oder wasserlösliche Gruppen zur sterischen Stabilisierung oder beides besitzen, wie z. B. polyfunktionelle Dispergiertmittel.

20 Insbesondere besitzen die Dispergiertmittel Moleküle mit einer Molmasse von > 500 bis 500000 g/mol, ganz besonders von > 1000 bis 100000 g/mol.

25 Bevorzugte Dispergiertmittel der Komponente c) sind Verbindungen aus der Gruppe der Phenol/Styrol-Polyglykolether und/oder ionisch modifizierte Polyglykolether.

Bevorzugte Phenol/Styrol-Polyglykolether bzw. ionisch modifizierte -Polyglykolether weisen einen HLB-Wert von 10 bis 20, insbesondere von 12 bis 18, auf.

Als Alkoxylierungsprodukte von Styrol-Phenol-Kondensaten sind solche der Formel (X) bevorzugt



in der

R^{15} Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl bedeutet,

R^{16} für Wasserstoff oder CH_3 steht,

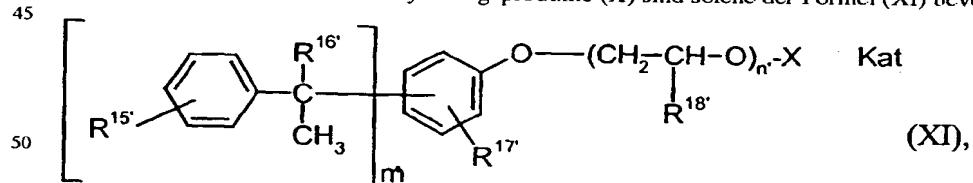
R^{17} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkoxykarbonyl oder Phenyl bedeutet,

m eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

n eine Zahl von 6 bis 120 bedeutet,

R^{18} für jede durch n indizierte Einheit gleich oder verschieden ist und für Wasserstoff, CH_3 oder Phenyl steht, wobei im Falle der Mitanwesenheit von CH_3 in den verschiedenen $(-\text{CH}_2\text{---CH}(\text{R}^{18})\text{---O})$ -Gruppen in 0 bis 60% des Gesamtwertes von $n \text{R}^{18}$ für CH_3 und in 100 bis 40% des Gesamtwertes von $n \text{R}^{18}$ für Wasserstoff steht und wobei im Falle der Mitanwesenheit von Phenyl in den verschiedenen $(-\text{CH}_2\text{---CH}(\text{R}^{18})\text{---O})$ -Gruppen in 0 bis 40% des Gesamtwertes von $n \text{R}^{18}$ für Phenyl und in 100 bis 60% des Gesamtwertes von $n \text{R}^{18}$ für Wasserstoff steht.

Als ionisch modifizierte Alkoxylierungsprodukte (X) sind solche der Formel (XI) bevorzugt



in der

$\text{R}^{15'}, \text{R}^{16'}, \text{R}^{17'}, \text{R}^{18'}$, m' und n' den Bedeutungsumfang von $\text{R}^{15}, \text{R}^{16}, \text{R}^{17}, \text{R}^{18}, m$ bzw. n , jedoch unabhängig hiervon, annehmen,

X die Gruppe $-\text{SO}_3^{\ominus}, -\text{SO}_2^{\ominus}, -\text{PO}_3^{\ominus\ominus}$ oder $-\text{CO---(R}^{19}\text{---COO}^{\ominus}$ bedeutet,

Kat ein Kation aus der Gruppe von $\text{H}^{\oplus}, \text{Li}^{\oplus}, \text{Na}^{\oplus}, \text{K}^{\oplus}, \text{NH}_4^{\oplus}$ oder $-\text{HO---CH}_2\text{CH}_2\text{---NH}_4^{\oplus}$ ist, wobei im Falle von $\text{X} = -\text{PO}_3^{\ominus\ominus}$ zwei Kat vorliegen und

R^{19} für einen zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Rest steht, vorzugsweise für $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkylen, insbesondere

Ethylen, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4$ -einfach ungesättigte Reste, insbesondere Acetylen oder gegebenenfalls substituiertes Phenylen, insbesondere ortho-Phenyle steht, wobei als mögliche Substituenten vorzugsweise $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkoxykarbonyl oder Phenyl in Frage kommen.

Bevorzugt sind insbesondere auch Mischungen dieser Kondensate der Formeln (X) und (XI).

Als weiteres Dispergiertmittel der Komponente c) ist ein solches der Komponente c1) zu nennen, ein Kondensationsprodukt auf Basis von

A) sulfonierte Aromaten

B) Aldchyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls

DE 100 22 371 A 1

C) einer oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht-sulfonierte Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten.

Auf Basis von bedeutet, daß das Kondensationsprodukt gegebenenfalls aus weiteren Reaktanden neben A, B und gegebenenfalls C hergestellt wurde. Vorzugsweise werden die Kondensationsprodukte im Rahmen dieser Anmeldung jedoch nur aus A, B und gegebenenfalls C hergestellt. 5

Als sulfonierte Aromaten der Komponente A) werden im Rahmen dieser Anmeldung auch sulfomethylierte Aromaten verstanden. Bevorzugte sulfonierte Aromaten sind:

Naphthalinsulfinsäuren, Phenolsulfinsäuren, Dihydroxybenzolsulfinsäuren, sulfonierte Ditolyether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfonierte Diphenylmethan, sulfonierte Biphenyl, sulfonierte Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfonierte Terphenyl oder Benzolsulfinsäuren. 10

Als Aldehyde und/oder Ketone der Komponente B) kommen insbesondere aliphatische, cycloaliphatische sowie aromatische in Frage. Bevorzugt sind aliphatische Aldehyde, woher besonders bevorzugt Formaldehyd sowie andere aliphatische Aldehyde mit 3 bis 5 C-Atomen in Frage kommen.

Als nicht sulfonierte Aromaten der Komponente C) kommen beispielsweise Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxydiphenylmethan in Frage. 15

Als Harnstoffderivate können beispielsweise Dimethylolharnstoff, Melamin oder Guanidin genannt werden.

Als bevorzugtes Kondensationsprodukt der Komponente c1) wird eines auf Basis von

A) wenigstens einem sulfonierte Aromaten, ausgewählt aus der Gruppe von Naphthalinsulfinsäuren, Phenolsulfinsäuren, Dihydroxybenzolsulfinsäuren, sulfonierte Ditolyether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfonierte Diphenylmethan, sulfonierte Biphenyl, sulfonierte Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfonierte Terphenyl und Benzolsulfinsäuren, 20

B) Formaldehyd und gegebenenfalls

C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe von Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Dihydroxydiphenylmethan, Harnstoff, Dimethylolharnstoff, Melamin und Guanidin 25

eingesetzt.

Das bei der Kondensation bevorzugt erhaltene Kondensationsprodukt besitzt vorzugsweise einen mittleren Kondensationsgrad von 1 bis 150, besonders bevorzugt von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 5. 30

Die Kondensationsprodukte der Komponente c1) können als wässrige Lösung oder Suspension oder als Feststoff beispielsweise als Pulver oder Granulat, vorzugsweise als sprühgetrocknetes Pulver oder Granulat, eingesetzt werden.

Bevorzugte Kondensationsprodukte der Komponente c1) weisen einen anorganischen Salzgehalt von unter 10 Gew.-%, vorzugsweise unter 5 Gew.-%, insbesondere unter 1 Gew.-% auf, bezogen auf die eingesetzte wässrige Lösung bzw. Suspension der Komponente bzw. bezogen auf den eingesetzten Feststoff der Komponente c1). 35

Ebenfalls bevorzugt ist es, restmonomerenarme bis restmonomerenfreie Kondensationsprodukte der Komponente c1) einzusetzen.

Unter "monomerenarm" wird ein Restmonomerengehalt von weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Kondensationsprodukt, insbesondere < 10 Gew.-%, vorzugsweise < 5 Gew.-%, verstanden. Unter Restmonomeren werden in diesem Zusammenhang die zur Herstellung des Kondensationsproduktes eingesetzten Reaktanden verstanden. 40

Derartige salzarme und restmonomerenarme Kondensationsprodukte sind beispielsweise aus EP-A 816 406 bekannt.

Die Kondensationsprodukte der Komponente c1) können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man zunächst die sulfonierte Aromaten der Komponente A) gegebenenfalls im Gemisch mit nicht sulfonierte Aromaten der Komponente C) durch Umsetzung der zugrundeliegenden Aromaten mit einem Sulfonisierungsmittel, vorzugsweise Schwefelsäure, insbesondere konzentrierte Schwefelsäure, Chlorsulfinsäure, Amidosulfinsäure oder Oleum, herstellt. 45

Auf 1 mol des der Komponente A) zugrundeliegenden Aromaten werden vorzugsweise 0,4 bis 3,2 mol, insbesondere 0,8 bis 1,6 mol Sulfonisierungsmittel eingesetzt.

Anschließend erfolgt die Kondensation mit Aldehyden und/oder Ketonen der Komponente B), vorzugsweise Formaldehyd, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Verbindungen der Komponente C). Die Kondensation erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 0 bis 9. Hierbei werden vorzugsweise pro Mol des sulfonierte Aromaten A) bzw. pro Mol einer Mischung aus sulfonierte Aromaten der Komponente A) und nicht sulfonierte Aromaten der Komponente C) 0,4 bis 1,5 mol, insbesondere 0,4 bis 1,0 mol der Komponente B) eingesetzt. 50

Daran schließt sich gegebenenfalls die Neutralisation des sulfonsauren Kondensationsproduktes der Komponente c1) mit einer Base an.

Die Abtrennung der anorganischen Säure oder ihrer Salze sowie die Verringerung des Restmonomerengehaltes kann beispielsweise mittels Membrantrennverfahren durchgeführt werden. Als bevorzugte Membrantrennverfahren kommen dabei die Ultrafiltration, die Diffusionsdialyse oder Elektrodialyse in Frage.

Die bei den Membrantrennverfahren vorzugsweise bei der Ultrafiltration eingesetzten Membranen besitzen in einer bevorzugten Ausführungsform ein molecular-weight-cut-off (MWCO) von 1000 bis 10000 Dalton.

Die Abtrennung der anorganischen Säure mit Hilfe eines Membrantrennverfahrens erfolgt vorzugsweise auf dem Wege der Diafiltration mit säurestabilen Ultra- oder Nanofiltrationsmembranen in Querstromfiltrationsweise. Als geeignete Membranen sind dabei beispielsweise Polyhydantoinmembranen zu nennen, wie sie aus EP-A 65 20 44 bekannt sind. 60

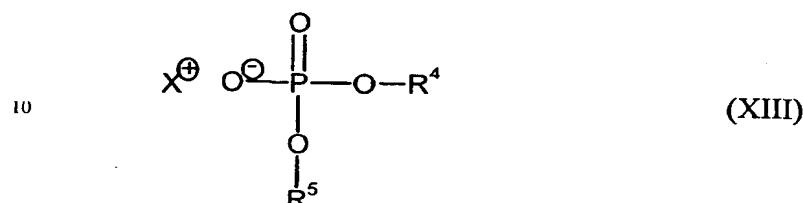
Bevorzugte Membranen für diesen Zweck besitzen ein MWCO-level von 2000 bis 10000 Dalton. Gegebenenfalls wird bei diesem Verfahrensschritt gleichzeitig aufkonzentriert.

Als weiteres Dispergiermittel ist ein solches solche der Komponente c2) zu nennen, wobei

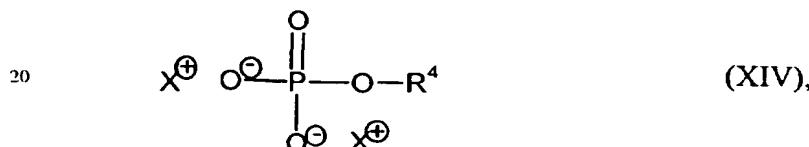
DE 100 22 371 A 1

c2) eine Verbindung aus der Gruppe der Phosphorsäure, Phosphonsäure und/oder deren Derivate darstellt...

Verbindungen der Gruppe c2) umschließen Phosphorsäurederivate, Phosphonsäurederivate wie beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Phosphorsäure oder Phosphonsäure mit Polyolen und/oder Monoalkoholen.
5 Phosphorsäurederivate sind vorzugsweise Phosphorsäuremono- und -diester der allgemeinen Formel

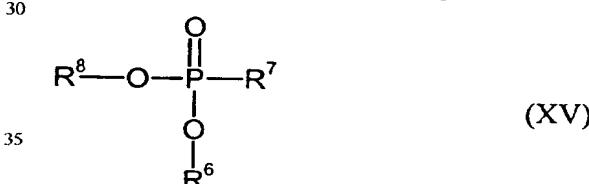


15 oder



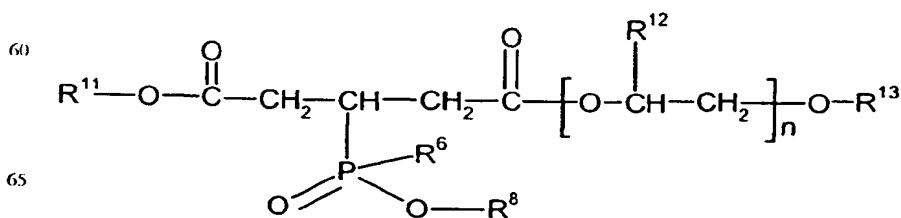
25 wobei
 R^4 und R^5 unabhängig einen organischen Rest mit 1-20 C-Atomen bedeuten und
 X^+ für H, oder ein einwertiges Kation steht.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (XIII) oder (XIV) sind die Alkalimetallsalze von Phosphorsäuredicestern mit $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ aliphatischen Resten, insbesondere Natriumphosphorsäuredioctylester.
 Phosphonsäurederivate sind vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel



35 worin
 R^6 für H, oder einen organischen Rest mit 1-20 C-Atomen steht,
 40 R^7 $\text{C}_{11}\text{-C}_{22}$ -Alkyl oder Cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -Aralkyl, oder einen Rest der allgemeinen Formel
 $-\text{R}^9\text{-O-CO-R}^{10}$ oder
 $-\text{R}^9\text{-COO-R}^{10}$ bedeutet, wobei
 R^9 einen gegebenenfalls substituierten $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylenrest, und
 R^{10} einen $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylenrest bedeutet,
 45 insbesondere sei R^7 ein Rest der $\text{C}_4\text{-C}_7$ -Di- oder Tricarbonsäure oder deren Derivate (z. B. Ester), beispielsweise der Rest der Butan-1,2,4-Tricarbonsäure, Ethandicarbonsäure oder deren Derivate. (Derartige Verbindungen der Formel (XV) können beispielsweise durch Addition von Phosphiten an ungesättigte Di- oder Tricarbonsäure (oder deren Derivate) erhalten werden.

50 R^8 für H oder CH_3 steht.
 Bevorzugte Verbindungen sind Phosphonobernsteinsäure oder Phosphono-1,2,4-tricarbonsäure.
 Insbesondere können die Derivate in ihrer mit einwertigen Basen neutralisierten Form eingesetzt werden.
 Umsetzungsprodukte der genannten Verbindungen werden erhalten, indem man Phosphonsäurederivate, beispielsweise deren Ester auf Basis niedrig-siedender Alkohole, mit Polyolen und/oder Alkoholen umsetzt. Geeignete Polyole sind Polyethylen- und/oder Polypropylenglykole mit 2-50 Moleinheiten, insbesondere 5-20 Moleinheiten Alkylenoxid.
 55 Geeignete Alkohole sind geradkettige, verzweigte oder cyclisch-aliphatische $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkohole oder deren Gemische, vorzugsweise Fettalkohole.
 Besonders bevorzugt entsprechen die Umsetzungsprodukte der allgemeinen Formel



65 mit

R⁶, R⁸ obige Bedeutung.

R¹¹ C₆-C₂₂-Alkohol, vorzugsweise aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole, insbesondere Fettalkohole, n 1-10.

R¹² H, CH₃.

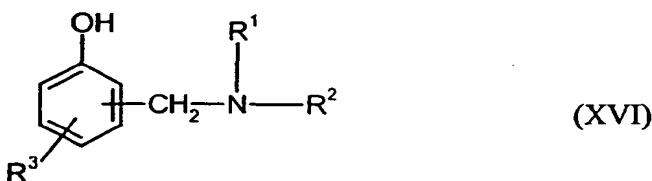
R¹³ H, CH₃.

Die Umsetzungsprodukte können gegebenenfalls in ihrer mit einwertigen Basen neutralisierten Form eingesetzt werden.

Die erfundungsgemäßen Pigmentpräparationen können als zusätzliche Dispergiermittel solche der Komponente c) beispielsweise die nachfolgend genannten enthalten.

c3) Oxalkylierungsprodukte, die durch Kondensation von phenolischen OH-gruppenhaltigen Aromaten mit Formaldehyd und NH-funktionellen Gruppen erhältlich sind beispielsweise solche aus der Gruppe der Novolake oder Alkylarylpolyglykolether.

Bevorzugt sind derartige Oxalkylierungsprodukte, die durch Kondensation von phenolische OH-Gruppen aufweisende Aromaten mit Formaldehyd und Aminen, die eine gegenüber Formaldehyd reaktionsfähige NH-Gruppe enthalten, erhältlich sind oder Derivate solcher Oxalkylierungsprodukte. Dabei sind solche bevorzugt, die durch Oxalkylierung von Verbindungen der Formel (XVI)



erhalten werden, worin

R¹ den einwertigen Rest eines gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs.

R² Wasserstoff oder den einwertigen Rest eines gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs und

R³ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, Halogen, Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy, Carboxy oder C₁-C₁₈-Alkoxykarbonyl bedeuten,

wobei als Oxalkylierungsreagenzien vorzugsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Glycid oder Mischungen dieser Verbindungen, insbesondere jedoch Ethylenoxid, gegebenenfalls zusammen mit Propylenoxid, verwendet werden. Oxalkylierungsprodukte dieser Art sind beispielsweise in DE 27 11 240 beschrieben.

c4) Wasserlösliche, hydrophile Polyetherketten aufweisende Polyisocyanat-Additionsprodukte, die vorzugsweise einen Gehalt an Isocyanatgruppen von maximal 1,0 Gew.-% und einen Gehalt an über monofunktionelle Alkohole eingebauten, innerhalb von Polyetherketten angeordneten Ethylenoxideinheiten von 30-99,5 Gew.-% und einem Anteil an ionischen Gruppen von 0- 200 Milliäquivalent/100 g Polyisocyanatadditionsprodukt enthalten;

Derartige Dispergiermittel sind beispielsweise in DE-A 19 63 382 offenbart.

Bevorzugte Polyisocyanat-Additionsprodukte der Komponente c4) werden z. B. hergestellt unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 100 bis 130 durch Umsetzung von

A) einer Polyisocyanat-Komponente einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,0 bis 6 und einem NCO-Gehalt von 7 bis 30 Gew.-%, bestehend aus Isocyanatgruppen aufweisenden Modifizierungsprodukten von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen Gemische mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an 2,4-Diisocyanatotoluol,

mit

B) 50 bis 90 Äquivalent-%, bezogen auf die Komponente A), einer einwertigen Alkoholkomponente bestehend aus mindestens einem einwertigen Polyetheralkohol des Molekulargewichtsbereiches 150 bis 10000, vorzugsweise 150 bis 5000 g/mol mit einem Gehalt an Ethylenoxideinheiten von 40 bis 99,5 Gew.-%, der durch Alkoxylierung eines einwertigen Startermoleküls hergestellt worden ist,

C) 0 bis 20 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen von A), einer einwertigen gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen aufweisenden Verbindung des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 5000 g/mol, die zusätzlich ionische Gruppen enthält,

und

D) 10 bis 50 Äquivalent-%, bezogen auf die Komponente A), einer Aminkomponente bestehend aus mindestens einem tertiären Amin des Molekulargewichtsbereiches 88 bis 250 g/mol mit einer gegenüber Isocyanatgruppen im Sinne der NCO-Additionsreaktion reaktionsfähigen Gruppe,

unter Urethanbildung und gegebenenfalls gleichzeitig oder im Anschluß an die Urethanbildung durchgeführte Sekundärreaktionen zur Verminderung von gegebenenfalls vorliegenden überschüssigen NCO-Gruppen bis auf einen Restgehalt

DE 100 22 371 A 1

von maximal 1,0 Gew.-% hergestellt worden ist, wobei die Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten so gewählt werden, daß das Umsetzungsprodukt 40 bis 75 Gew.-% an über die Komponente B) eingebauten Ethylenoxid-einheiten aufweist.

5 Ebenfalls bevorzugte Polyisocyanat-Additionsprodukte der Komponente c4) werden z. B. hergestellt unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 131 bis 600 durch Umsetzung von

10 A) einer Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,7 bis 2,5 und einem NCO-Gehalt von 30 bis 65 Gew.-%, bestehend aus mindestens einem Isocyanat aus der folgenden Gruppe: 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan

mit

15 B) 5 bis 50 Äquivalent-%, bezogen auf die Komponente A), einer Alkoholkomponente der unter B) oben genannten Art,

C) 0 bis 10 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen von A), einer einwertigen gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen aufweisenden Verbindung des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 5.000 g/mol, die zusätzlich ionische Gruppen enthält,

20 und

D) 0 bis 20 Äquivalent-%, bezogen auf die Komponente A), einer Aminkomponente der unter D) oben genannten Art

25 unter Urethanbildung und gegebenenfalls gleichzeitig oder im Anschluß an die Urethanbildung durchgeführte Sekundärreaktionen zur Verminderung von gegebenenfalls vorliegenden überschüssigen NCO-Gruppen bis auf einen Restgehalt von maximal 1,0 Gew.-% hergestellt worden ist, wobei die Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten so gewählt werden, daß das Umsetzungsprodukt 40 bis 75 Gew.-% an über die Komponente B) eingebauten Ethylenoxid-einheiten aufweist.

30 Besonders bevorzugt enthalten die oben genannten erfundungsgemäßen Pigmentpräparationen als Dispergiermittel der Komponente c4), ein Polyisocyanat-Additionsprodukt mit einem Gehalt von 10 bis 50 Milliäquivalenten ionischer Gruppen pro 100 g der Komponente c4).

35 c5) Wasserlösliche anorganische Salze, insbesondere Borate, Carbonate, Silikate, Sulfate, Sulfite, Selenate, Chloride, Fluoride, Phosphate, Nitrate und Aluminate der Alkali- und Erdalkalimetalle und anderer Metalle, sowie Ammonium;

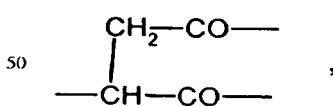
Verbindungen aus der Gruppe der wasserlöslichen Salze werden vorzugsweise für die Herstellung der erfundungsgemäßen Präparationen auf Basis anorganischer Pigmente oder Füllstoffe (Komp. a) eingesetzt.

40 Verbindungen dieser Gruppe werden i. A. zusammen mit einer weiteren der genannten Verbindungen der Komponente c) eingesetzt. Der Gehalt der Verbindungen der genannten Gruppe, bezogen auf Pigment, beträgt 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-%.

Besonders bevorzugt ist Magnesiumsulfat.

45 c6) Polymere, aufgebaut aus wiederkehrenden Succinyl-Einheiten, insbesondere Polyasparaginsäure.

46 In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Polymere der Komponente c6) wiederkehrende Succinyl-Einheiten mit einer der folgenden Strukturen auf:

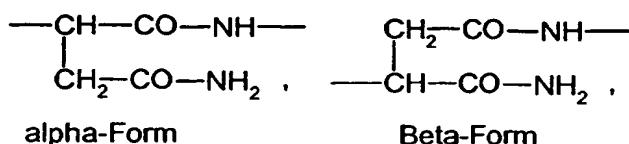
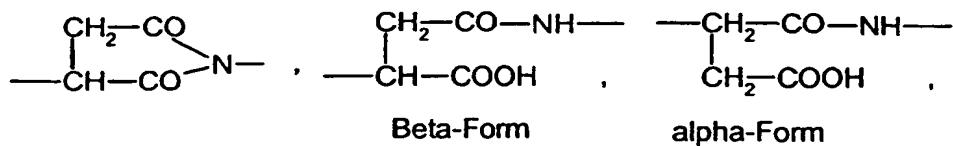


55 bevorzugt

60

65

DE 100 22 371 A 1

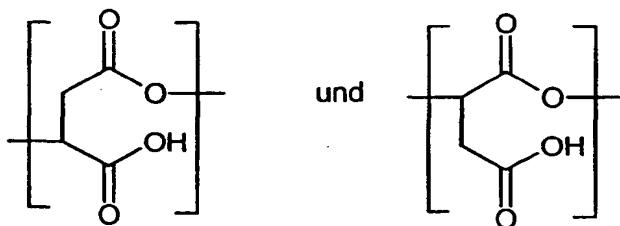


wobei diese Strukturen gegebenenfalls auch als Salz vorliegen können.

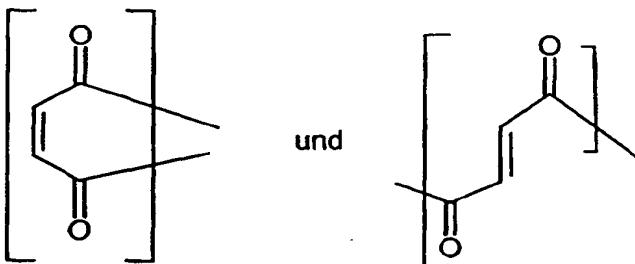
Unter α - bzw. β -Form versteht man die durch die α - bzw. β -ständigen Carboxylgruppen enthaltenen Peptid-Verknüpfungen.

Zusätzlich können durch geeignete Reaktionsführung und Wahl der Edukte weitere wiederkehrende Einheiten enthalten sein, z. B.

a) Äpfelsäure-Einheiten der Formel

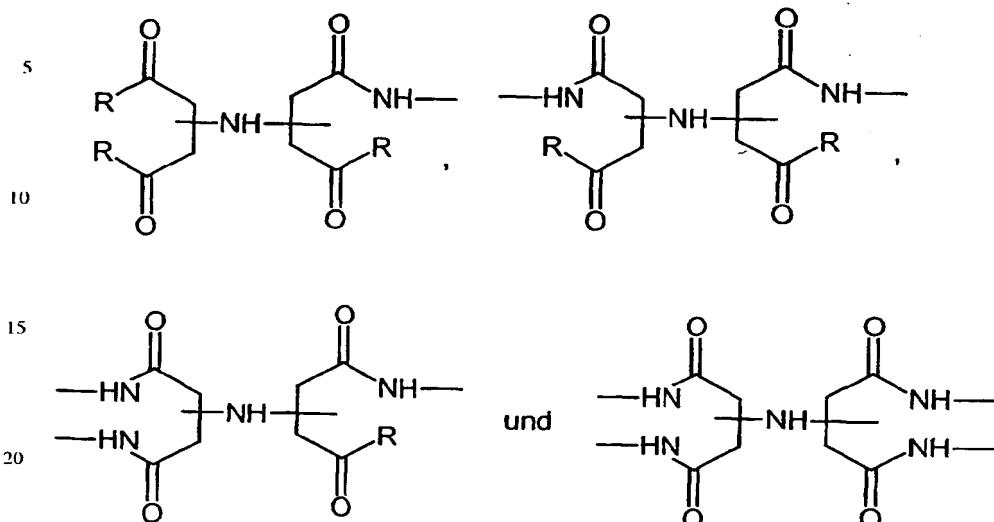


b) Maleinsäure- und Fumarsäure-Einheiten der Formel



DE 100 22 371 A 1

c) Iminodisuccinateinheiten der Kette



$R = OH, ONH_4^+, NH_2$

Die Analyse der chemischen Struktur erfolgt vorzugsweise mit ^{13}C -NMR, FT-IR und nach Totalhydrolyse mit HPLC, GC und GC/MS.

Bei vielen Herstellungsverfahren fallen nicht die reinen Säuren, sondern zunächst die entsprechenden Anhydride, beispielsweise Polysuccinimid (PSI) an. Derartige Polymerisationsprodukte können durch Umsetzung mit einer Base gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser in ein Salz überführt werden. Diese Umwandlung geschieht anschließend in einer geeigneten Vorrichtung durch Hydrolyse. Bevorzugt ist dabei ein pH-Wert zwischen 5 und 14. In besonders bevorzugter Form wird ein pH-Wert von 7 bis 12 gewählt, insbesondere durch den Zusatz einer Base. Geeignete Basen sind Alkalien und Erdalkalihydroxide oder Carbonate wie beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda oder Kaliumcarbonat, Ammonium und Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethylamin, Diethanolamin, Alkylamines etc.

35 Besonders bevorzugt sind neben freien Säuren deren Na-, K- oder Ca-Salze.

Die Temperatur bei der Hydrolyse liegt geeigneter Weise in einem Bereich bis einschließlich zum Siedepunkt der PSI-Suspension und bevorzugt bei 20 bis 150°C. Die Hydrolyse wird gegebenenfalls unter Druck durchgeführt.

40 Es ist jedoch auch möglich, durch rein wässrige Hydrolyse oder Behandlung des Salzes mit Säuren oder sauren Ionen-austauschern die freie Säure, insbesondere Polyasparaginsäure zu erhalten. Der Begriff "Polyasparaginsäure" (= PAS) umfaßt bei der vorliegenden Erfindung ebenfalls die Salze, falls nicht ausdrücklich anders dargestellt.

Die Polymere der Komp. c6) können als wässrige Lösung oder Suspension, oder als Feststoff bzw. als Pulver oder Granulat, vorzugsweise als sprühgetrocknetes Pulver oder Granulat, eingesetzt werden.

45 Bevorzugte Polymere haben ein Molekulargewicht nach gelpermeationschromatographischen Analysen von Mw = 500 bis 10000, bevorzugt 70 bis 5000, besonders bevorzugt 1000 bis 4500. Im allgemeinen liegt der Anteil der beta-Form bei mehr als 50%, bevorzugt bei mehr als 70%.

Die Rohpolymerisate können durch übliche Aufarbeitungsmethoden beispielsweise durch Extraktion mit Wasser und 1-N-Salzsäure oder durch Membrantrennverfahren von monomeren Anteilen befreit werden. Geeignete Membrantrennverfahren wurden im Zusammenhang mit der Komp. c1) bereits beschrieben.

50 Die Herstellung der Polymere der Komponente c6) mit wiederkehrenden Succinyl-Einheiten, insbesondere von α/β -Polyasparaginsäuren und Polysuccinimiden, ist an sich bekannt, siehe US-A 4 839 461 (= EP-A 0 256 366).

Zudem können weitere zusätzliche Dispergiermittel der Gruppe c7) in die erfundungsgemäßen Pigmentpräparationen eingesetzt werden, die für die Dispergierung der Pigmente im Verlauf der Herstellungsverfahren vorteilhaft sind.

Als nichtionische Dispergiermittel kommen weiterhin in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fetalkoholen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Carbonsäureamiden, ...

und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z. B. um Ethylenoxidaddukte aus der Klasse der I.

- a) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 20 C-Atomen oder
 - b) Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest oder
 - c) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 20 C-Atomen oder
 - d) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 20 C-Atomen oder
 - e) hydrierten und/oder unhydrierten Harzsäuren,
 - f) aus natürlichen oder modifizierten, gegebenenfalls hydrierten Rizinusölfettkörper hergestellte Veresterungs- und/oder Arylierungsprodukte, die gegebenenfalls durch Veresterung mit Dicarbonsäuren zu wiederkehrenden Struktureinheiten verknüpft sind

Als Ethylenoxid-Addukte kommen insbesondere die unter a) bis c) genannten alkylierbaren Verbindungen mit 5 bis 120, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere 5 bis 30 Mol Lthylenoxid in Frage.

Als polymere Dispergiermittel sind beispielsweise die Verbindungen, die im Verzeichnis "Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior" (Volume I bis II by Philip Molyneux, CRC Press, Florida 1983/84) genannt sind, anzusehen.

Besonders bevorzugt sind nichtionische polymere Dispergiermittel.

Als polymere Dispergiermittel kommen beispielsweise wasserlösliche sowie wasseremulgierbare Verbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht von 1.000– 100.000 g/mol, vorzugsweise 2.000–40.000 und insbesondere 2.000 bis 30.000 g/mol in Frage, z. B. Homo- und Copolymerisate, Ppropf- und Ppropfcopolymerisate sowie statistische Blockcopolymerisate.

Besonders bevorzugte polymere Dispergiermittel sind beispielsweise AB-, BAB- und ABC-Blockcopolymeren. In den AB- oder BAB-Blockcopolymeren ist das A-Segment ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer, das eine Verbindung zum Pigment sicherstellt und der B-Block ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon und stellt das Dispergieren des Pigmentes im wässrigen Medium sicher. Derartige polymere Dispergiermittel und deren Synthese sind beispielsweise aus EP-A-518 225 sowie EP-A-556 649 bekannt.

Weitere Beispiele geeigneter polymerer Dispergiermittel sind Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polyoxyethylene, Polytrimethylenoxide, Polyvinylmethylether, Polyethylenimine, Polyacrylsäuren, Polyarylamide, Polymethacrylsäuren, Polymethacrylamide, Poly-N,N-dimethyl-acrylamide, Poly-N-isopropylacrylamide, Poly-N-acrylglycinamide, Poly-N-methacrylglycinamide, Polyvinyloxazolidone, Polyvinylmethyloxazolidone.

Als anionische Dispergiermittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate und Taurate.

Besonders bevorzugt sind anionische, polymere Dispergiermittel.

Geeignete anionische polymere Dispergiermittel sind insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfinsäuren mit Formaldehyd, wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Alkylnaphthalinsulfinsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfinsäuren und/oder Benzolsulfinsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

Weiterhin kommen in Frage Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphthalen mit Alkanolen, Anlagerung von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure, Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

Geeignet sind außerdem Dispergiermittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Außerdem ionisch modifizierte, alkoxylierte Fettsäurealkohole oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere mit 5 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C₆-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Besonders bevorzugt ist ein mit 8 bis 10 Ethylenoxideinheiten alkoxylierter Stearylalkohol. Die ionisch modifizierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor. Unter ionische Modifizierung wird beispielsweise Sulfatierung, Carboxylierung oder Phosphatierung verstanden.

Weitere Beispiele für anionische, polymere Dispergiermittel sind die Salze der Polyacrylsäuren, Polyethylensulfinsäuren, Polystyrolsulfonsäure, Polymethacrylsäuren, Polyphosphorsäuren.

Zusätzliche Beispiele für anionische, polymere Dispergiermittel sind Copolymerisate acrylischer Monomeren, die beispielhaft in folgender Tabelle durch Kombination folgender Monomere angegeben sind, die zu statistischen, alternierenden oder Ppropfcopolymeren synthetisiert werden:

Acrylamid, Acrylsäure;

Acrylamid, Acrylnitril;

Acrylsäure, N-Acrylglycinamid;

Acrylsäure, Ethylacrylat;

Acrylsäure, Methylacrylat;

Acrylsäure, Methylenbutyrolactam;

N-Acrylglycinamid, N-Isopropylacrylamid;

Methacrylamid, Methacrylsäure;

Methacrylsäure, Benzylmethacrylat;

Methacrylsäure, Diphenylmethylmethacrylat;

Methacrylsäure, Methylmethacrylat;

Methacrylsäure, Styrol.

Weitere anionische, polymere Dispergiermittel sind Styrolmaleinsäureanhydrid-Copolymere, deren Copolymeren mit den genannten acrylischen Monomeren, sowie Polymere auf Polyurethanbasis.

Weiterhin kommen ligninische Verbindungen, vor allem Ligninsulfonate in Betracht, z. B. solche, die nach dem Sulfit- oder Kraft-Verfahren gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die zum Teil hydrolysiert, oxidiert, propoxyliert, sulfoniert, sulfonethyliert oder disulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, z. B. nach dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad. Auch Mischungen aus Sulfit- und Kraftligninsulfonaten sind gut wirksam. Besonders geeignet sind Ligninsulfonate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von größer 1000 bis 100000, einem Gehalt an aktivem Ligninsulfonat von mindestens 80% und vorzugsweise mit niedrigem Gehalt an mehrwertigen Kationen. Der Sulfonierungsgrad kann in weiten Grenzen variieren.

Als kationische Dispergiermittel sind beispielsweise zu nennen: quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Iminodiazole.

Besonders bevorzugt sind kationische, polymere Dispergiermittel.

Beispiele für kationische, polymere Dispergiermittel sind die Salze der Polyethylenimine, Polyvinylamine, Poly(2-vinylpyridine), Poly(4-vinylpyridine), Poly(diallyldimethylammonium)chlorid, Poly(4-vinylbenzyltrimethylammonium-

DE 100 22 371 A 1

um)salze, Poly(2-vinylpiperidin).

Bevorzugte kationische polymere Dispergiermittel enthalten neutralisierte tertiäre Aminogruppen und/oder quartär Ammoniumgruppen. Besonders bevorzugte Verbindungen sind in LC A 28 798 beschrieben.

Als amphotere Dispergiermittel sind beispielsweise zu nennen: Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazoline.

5 Anionische und kationische Polymere werden als Polyelektrolyte zusammengefaßt und sind in einer wässrigen und/oder organischen Phase partiell oder vollständig dissoziierbar.

Enthalten die Zubereitungen als zusätzliche Komponente d) ein organisches oder im weiteren Sinn nicht-wässriges Medium bzw. kommen die Zubereitungen in solchen Medien zur Anwendung, so kommen als Dispergiermittel der Komponente c) in erster Linie solche in Betracht, die

- 10 1) in den Medien mindestens eine partielle Löslichkeit besitzen
2) eine Gruppe (sog. Ankergruppe) mit einem hohen Adsorptionsvermögen auf die Feststoffpräparationen enthaltend die Komponenten a) und b) besitzen und gegebenenfalls
3) zusätzlich Gruppen enthalten, welche die Feststoffpräparationen in den Medien sterisch stabilisieren.

15 Im Allgemeinen kommen nicht-ionogene polymere Dispergiermittel in Frage mit Molgewichten von 1000 bis 500000, wie z. B.

- 20 – Homo- und Copolymerivate, Ppropf- und Ppropfcopolymerivate sowie lineare und statistische Blockcopolymersate, insbesondere die – weiter oben bereits genannten – AB-, BAB- und ABC-Blockcopolymere, ganz besonders Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid wie z. B. unter den Namen Triton®, Pluronic®, Tetronic® erhältlich sind,
– Homo- und Copolymere aus Vinylalkohol und/oder Vinylpyrrolidon,
– Acrylamide, Methacrylamide sowie Polymere, die diese Verbindungen enthalten, diese insbesondere, wenn die Feststoffpräparationen saure Anker-Gruppen besitzen,
– carboxylierte Styrol-Butadien-Polymere, erhältlich z. B. aus anionischer Polymerisation von Styrol, Butadien und anschließender Umsetzung mit Thioglycolsäure, insbesondere in Form ihrer AB-Typ Blockcopolymersate,
– Monoalkoxy-Titanate, erhältlich beispielsweise unter dem Namen KenReact® der Firma Kenrich,
– Statistische und lineare Blockcopolymere auf Basis gegebenenfalls Styrol und acrylischer Monomere, insbesondere wie in US 4 339 365 offenbart,
– Polymere auf Basis eines Reaktionsproduktes eines oder mehrere Polyisocyanate mit einer mittleren Funktionalität von > 2 mit mindestens einer Monohydroxyverbindung und gegebenenfalls einer Verbindung, die wenigstens einen basischen Ringstickstoff und eine isocyanat-reaktive Gruppe enthält, wie z. B. in EP 520 586 beschrieben.

30 35 Besteht die Komponente a) der erfindungsgemäßen Zubereitung aus einem anorganischen oder organischen Pigment oder Ruß, so sind bevorzugte Dispergiermittel der Komponente c)

- 40 – urethanisierte Homo- oder Copolymerivate, besonders bevorzugt hydroxylgruppenhaltige Homo- oder Copolymerivate vinylhaltiger Comonomeren mit isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen

oder ein

45 Polyetherketten aufweisendes Polyisocyanat-Additionsprodukt mit einem Gehalt an Isocyanatgruppen von max. 1,0 Gew.-% und mit einem Gehalt an über monofunktionelle Alkohole eingebauten, innerhalb von Polyetherketten angeordneten Ethylenoxideinheiten von 30 bis 95 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Feststoffpräparationen enthalten, bezogen auf die Gesamtpräparation, vorzugsweise

- 50 a) 10–99,9 Gew.-%, vorzugsweise 40–99 Gew.-% wenigstens eines partikulären Feststoffes der Komponente a)
b) 0,1–90 Gew.-% des Ppropfcopolymeren der Komponente b), vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten vorzugsweise

- 55 a+b) 0,1–99 Gew.-% der Feststoffpräparation, enthaltend die Komponenten a) und b)
c) 0,1–100 Gew.-% wenigstens eines Dispergiermittels der Komponente c), bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b) und
d) 0–99 Gew.-% Wasser und/oder organisches Medium.

60 In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente a) ein organisches oder anorganisches Pigment, vorzugsweise Ruß oder Metallpigment, eingesetzt.

Bei der Verwendung der Feststoffpräparationen oder der daraus hergestellten Zubereitungen in wässrigen oder wässrig-organischen Medien wird als Komponente a) ein Pigment oder Ruß mit hydrophilen Oberflächeneigenschaften eingesetzt, welches gegebenenfalls zusätzlich saure oder alkalische Oberflächengruppen enthalten kann.

Exemplarisch seien im Rahmen der Erfindung als partikuläre Feststoffe Pigmente verstanden, insbesondere saure und 65 alkalische Rüße, hydrophile anorganische Pigmente und organische Pigmente, insbesondere solche entsprechend den Formeln I, II und III, ohne jedoch die Erfindung in ihrer Breite einzuschränken.

Als Zubereitungen seien im Folgenden exemplarisch Pigmentzubereitungen enthaltend die oben genannten Pigmente als Komponente a) verstanden.

DE 100 22 371 A 1

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Zubereitungen enthaltend die Pigmentpräparationen bestehend aus den Komponenten a) und b) sowie dem Dispergiermittel c) und gegebenenfalls ein wässriges oder/und organisches Medium d).

Die Herstellung von wässrigen Zubereitungen erfolgt bevorzugt, indem man Pigmentpräparationen enthaltend die Komponenten a) und b), die durch radikalische Emulsionspolymerisation der Komponente b) in Gegenwart des Pigmentes der Komponente a) hergestellt werden, gegebenenfalls in Form ihres wasserfeuchten Preßkuchens, zusammen mit wenigstens einem Teil des Dispergiermittels der Komponente c) sowie gegebenenfalls Wasser und/oder organischen Medium der Komponente d) homogen vermischt und anschließend kontinuierlich oder diskontinuierlich naßverkleinert.

Als Naßverkleinerungsverfahren kommen beispielsweise Rührer- oder Dissolverdispergierung, Mahlen mittels Rührwerkskugel- oder -perlmühlen, Kneter oder Hochdruckhomogenisierung in Frage.

Anschließend wird die erhaltene Dispersion gegebenenfalls mit weiterem Wasser oder Wasser-organischem Medium, sowie gegebenenfalls weiteren noch erforderlichen Anteilen der Komponente b) und/oder c) zu der gewünschten Pigmentzubereitung eingestellt.

Erfundungsgemäß können die gegebenenfalls eingestellten Dispersionen auch mittels eines geeigneten Verfahrens in die Trockene überführt werden.

Als geeignete Verfahren zur Trocknung sind zu nennen: Sprühtröcknung, insbesondere Einstoffsprühtröcknung mittels Hochdruck- bzw. Drallkammerdüsen, Scheibensprühtröcknung, Sprühtröcknung mit integrierter oder nachgeschalteter Fließbettagglomeration und/oder Fließbettrocknung, Gefriertrocknung mit vor- oder nachgeschalteter Granulation, Sprühgefriertrocknung, Aufbaugranulation, beispielsweise nach dem Teller- oder Trommelgranulationsverfahren, gegebenenfalls mit teilweise vorgetrocknetem Produkt, Wirbelschichttröcknung und -granulation, Mischeragglomeration und -trocknung, gegebenenfalls in Kombination mit Wirbelschicht- bzw. Fließbettrocknung, Misch-Agglomeration in Suspension mit nachgeschalteter Wirbelschicht- oder Fließbettrocknung, Granulation mittels Pastenverformung und nachgeschalteter Nachtröcknung und Zerkleinerung sowie Dampfstrahlagglomeration.

Kombinationen der genannten Verfahren sind ebenso möglich.

Besonders bevorzugt sind die Verfahren der Sprühtröcknung mittels Drallkammerdüsen, die Sprühtröcknung mit integrierter oder nachgeschalteter Wirbelschicht-Agglomeration und/oder -Trocknung, die Aufbaugranulation nach dem Tellerverfahren, sowie die Wirbelschichtgranulation und -trocknung.

Gegebenenfalls können Anteile der übrigen Komponenten auch unmittelbar vor oder im Verlauf des Trocknungs- und Granulierverfahrens eingebracht werden.

Erfundungsgemäß kann die Herstellung der erfundungsgemäßen wässrigen Pigment-Zubereitungen auch erfolgen, indem man Pigment oder wasserfeuchten Preßkuchen der Komponente a), eine wässrige Suspension der Komponente b) zusammen mit wenigstens einem Teil des Dispergiermittels der Komponente c) sowie gegebenenfalls Wasser der Komponente d) homogen mischt, naßverkleinert und gegebenenfalls einstellt oder trocknet wie oben beschrieben.

Die Herstellung von erfundungsgemäßen Pigmentzubereitungen in einem organischen Medium erfolgt beispielsweise, indem eine vorzugsweise wasserfreie Pigmentpräparation enthaltend die Komponenten a) und b) in ein organisches Medium der Komponente d), beispielsweise ein organisches Lösungsmittel, Weichmacher und/oder Polyether- oder Polye sterpolyol, oder Polymer zusammen mit wenigstens einem Teil des Dispergiermittels der Komponente c) homogen vermischt und gegebenenfalls anschließend mittels eines geeigneten Apparates wie z. B. Dissolver, Kneter, Walzenstuhl, Kugelmühle, schnelllaufende Rührwerkspelzmühle oder Hochdruckhomogenisator auf die gewünschte Feinverteilung dispergiert. Bevorzugt wird die Komponente c) in dem organischen Medium der Komponente d) vor Zugabe der Pigmentpräparation gelöst oder homogen eingemischt.

Die erfundungsgemäßen Pigmentzubereitungen können optional weitere Zusätze enthalten; als Beispiele in wässrigen Zubereitungen seien genannt:

oberflächenaktive Verbindungen wie z. B. weitere Dispergiermittel, Emulgatoren oder Netzmittel, Mittel zur Regulierung des pH-Wertes, Konservierungs- und Stabilisierungsmittel, UV-Schutzmittel sowie gegebenenfalls Oleophobiermittel und/oder Staubbindemittel.

Neben Wasser seien als organische Medien der Komponente d) besonders bevorzugt bei Normaldruck nicht flüchtige Lösemittel, beispielsweise Polyetherpolyole in Form ihrer Homo-, Co- und Block-Co-Polymeren mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von größer als 150°C, vorzugsweise größer als 250°C verstanden.

Die erfundungsgemäßen Pigmentpräparationen zeichnen sich aus durch eine sehr gute Verträglichkeit bei hydrophoben, insbesondere organisch-hydrophoben Medien.

Beispielsweise sind sie in synthetischen und natürlichen Polymeren hervorragend benetzbar und leicht dispergierbar und ergeben gegenüber dem Stand der Technik eine bessere Wirkstoffentfaltung, beispielsweise hohe Farbintensität und leichte Dispergierbarkeit bei organischen und anorganischen Farbpigmenten.

Ferner besitzen die Pigmentpräparationen eine hohe Affinität zu einer Vielzahl von Dispergiermitteln der Komponente c) und sind daher leicht in die erfundungsgemäßen Zubereitungen in Wasser, wässrig-organischem oder organischen Medium zu stabilisieren.

Die Vorteile sollen im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung einer Pigmentpräparation auf Basis eines organischen Farbpigmentes der Formel IX (Bsp. 1 aus EP-A-839 879)

In einem 2 l Planschliffkolben mit Mantelheizung wurden unter Stickstoff 1500 g einer 4.8%igen wässrigen Suspension des Pigments der Formel IX, hergestellt gemäß Beispiel 1 aus EP-A-

DE 100 22 371 A 1

839 879, vorgelegt und bei Raumtemperatur und einer Rührdrehzahl von 250/min

6,4 g einer oxidativ abgebauten Stärke (Perfectamyl® A 4692 der Firma Avebe, 86,3% Trockengehalt) zugegeben und in der Mischung die Stärke durch Aufheizen auf 86°C unter Rühren gelöst. Anschließend wurden zum weiteren Abbau der Stärke

5 1,5 g einer 1%igen Eisen-II-sulfatlösung
sowie

4,2 g H₂O₂ (3%ige wässrige Lösung) unter Rühren zugegeben und 15 min bei 86°C weitergerührt. Anschließend wurde gleichzeitig eine Mischung aus

9,8 g Styrol,

10 4,9 g n-Butylacrylat

4,9 g tert.-Butylacrylat

sowie

5,7 g H₂O₂ (3%ige wässrige Lösung)

innerhalb von 60 min bei 86°C kontinuierlich aus getrennten Zuläufen zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde dann

15 15 min bei 86°C gerührt, mit

0,5 g tert.-Butylhydroperoxid (85%ig wässrig) versetzt und weitere 60 min bei 86°C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur unter Rühren wurde die Suspension mit

1,0 g 10%iger wässriger EDTA-Tetranatriumsalzlösung (Trilon-B®-Lösung, BASF) versetzt, und mit Eisessig auf pH 5 eingestellt, anschließend auf einer Vakuum-Labornutsche mit Schwarzbandfilter abgesaugt und der Filterkuchen bei

20 50°C unter Vakuum im Trockenschrank 72 Stunden getrocknet.

Man erhielt

94 g der Pigmentpräparation bestehend aus 70 g des Pigmentes der Komponente a) und 24 g der Propfcopolymeren der Komponente b).

25 Herstellung wässriger Pigmentzubereitung enthaltend ein Pigment der Formel IX (Bsp. 1 aus EP-A-839 879)

Beispiel 2

63,3 Gew.-% Wasser

30 wurden vorgelegt und darin

5 Gew.-% Polyethylenglykol P 400

6,5 Gew.-% eines nicht-ionogenen Dispergiermittels auf Basis Phenol/Styrol-Polyglykolether gemäß Formel (X) mit einem HLB-Wert von 17,2 homogen gelöst und anschließend

25 Gew.-% der getrockneten Pigmentpräparation gemäß Beispiel 1 eingetragen und homogenisiert.

35 Anschließend wurde die Suspension auf einer 1 l-offenen Laborperlmühle (Fabrikat Süssmeyer, Brüssel) unter Kühlung mit Glasperlen Durchmesser 2 mm 1 Stunde gemahlen, der pH-Wert mittels verdünnter Natronlauge auf pH 7 gestellt und dann durch Zugabe von

0,2 Gew.-% eines Konservierungsmittels (Preventol D2®, Bayer AG) konserviert und eingestellt.

Es wurde eine sehr gute lagerstabile Pigmentzubereitung erhalten, welche in verschiedenen handelsüblichen wässrigen Dispersion-Weißfarben sehr gut verträglich ist und farbintensive und flockungsstabile Ausfärbungen mit ausgezeichneten Koloristik ergibt.

Eine Pigmentzubereitung analog hergestellt, jedoch enthaltend 25 Gew.-% des gleichen Pulverpigmentes des Formel IX, ergibt vergleichsweise deutlich weniger farbintensive und flockungsstabile Ausfärbungen; insbesondere wurde Rub-Out festgestellt.

45

Beispiel 3

Wie in Beispiel 2 beschrieben, wurde eine Pigmentzubereitung hergestellt enthaltend

30 30 Gew.-% der getrockneten Pigmentpräparation gemäß Beispiel 1

50 5,4 Gew.-% eines Dispergiermittelgemisches aus Alkoxylierungsprodukten gemäß Formel X und XI mit einer Zusammensetzung entsprechend der in Bsp. 4 von EP-A-839 879

64,4 Gew.-% Wasser

und

0,2 Gew.-% Preventol D2®

55 Auch diese Pigmentzubereitung zeigte vergleichbar gute Eigenschaften in handelsüblichen Dispersion-Weißfarben wie die Zubereitung gemäß Beispiel 2.

Darüberhinaus konnte eine Drucktinte durch Verdünnung mit nachstehender Rezeptur hergestellt werden, die sich auf einem handelsüblichen Tintenstrahldrucker der Fa. Hewlett Packard (HP Deskjet® 1600C) unter Verwendung einer gereinigten Schwarzkartusche einwandfrei verdrucken ließ und sowohl auf Normalpapier als auch beschichtetem Papier

60 Ausdrucke mit hoher Farbintensität und Brillanz ergab. Die Drucktinte war zudem sehr gut lagerstabil.

Tintenrezeptur (Gew.-%)

65 Deionisiertes Wasser

77,1 Gew.-%

Polyethylenglykol (Molgewicht 4000 g/mol)

4,0 Gew.-%

2-Pyrrolidon

3,9 Gew.-%

Isopropanol

1,5 Gew.-%

DE 100 22 371 A 1

Pigmentzubereitung gemäß Beispiel 3
Konservierungsmittel (Preventol D2®)
pH-Wert

13,3 Gew.-%
0,2 Gew.-%
7,5

Beispiel 4

5

Herstellung einer Pigmentpräparation auf Basis eines Rußes

Analog Beispiel 1, jedoch unter Einsatz von 1500 g einer wässrigen Rußdispersion, pH-Wert 2,5, enthaltend 5 Gew.-% eines sauren Gasrußes mit einer spezifischen Oberfläche von 96 m² und 0,48 Gew.-% einer Naphthalinsulfosäurekondensationsprodukte (Tanol®NA7519, BASF), welche zuvor mittels einer Hochdruckhomogenisator (Fa. AVP Homogeniser GmbH, Lübeck) bei 1000 bar kontinuierlich in 2 Passagen dispergiert wurde, wurde nach Trocknung 98 g einer schwarzen Pigmentpräparation erhalten.

10

Beispiel 5

15

Mit dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch unter Verwendung von Zirkondioxid-Perlen mit einem Durchmesser von 0,7 mm als Mahlgut und einer Mahldauer von 2 Stunden wurde eine schwarze Pigmentzubereitung hergestellt enthaltend:

20

35 Gew.-% der Pigmentpräparation aus Beispiel 4

6,2 Gew.-% des gleichen Naphthalinsulfosäurekondensationsprodukte wie in Beispiel 4

8,0 Gew.-% Tripropylenglykol

0,2 Gew.-% 1,2 Benzisothiazol-3-H-on (Proxel® GXL 20%ig der Firma Zeneca)

0,1 Gew.-% Preventol D2® (Isothiazolidon-Mischung)

25

50,5 Gew.-% Wasser.

Die so erhaltene Pigmentzubereitung besitzt eine sehr gute Fließfähigkeit und Lagerstabilität, die sich ebenfalls hervorragend für die Herstellung von Tinten für den Inkjet-Druck eignet. In besonderer Weise war sie darüberhinaus geeignet zur schaumarmen Massefärbung von Papier und ergab farbintensive Einfärbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften (Säure-, Alkali- und Lösemittelechtheit).

30

Beispiel 6

35

Unter Einsatz einer schwarzen Pigmentpräparation hergestellt nach Beispiel 4 wurde mittels diskontinuierlicher Mahlung wie in Beispiel 2 beschrieben eine organische (wasserfreie) Pigmentzubereitung hergestellt, enthaltend:

32 Gew.-% der Pigmentpräparation aus Beispiel 4

63,7 Gew.-% Diethylenglykolmonobutylether

4,5 Gew.-% eines Polyisocyanat-Additionsproduktes gemäß Beispiel 1, EP-A 829 496

Die so erhaltene Pigmentzubereitung besaß eine ausgezeichnete Stabilität bei sehr guter Fließfähigkeit und ergab bei Anwendung in einem Polyesterurethanschaumstoff im Vergleich zu einer Farbpaste auf Basis des gleichen Rußes nach Stand der Technik eine deutlich höhere Farbstärke bei vergleichbarem Rußgehalt.

40

Beispiel 7

Eine Pigmentpräparation, hergestellt nach Beispiel 1 wurde entsprechend folgender Rezeptur in Wasser angeschlagen, anschließend kontinuierlich auf einer horizontalen Rührwerkspelzmühle (20 l Volumen) mit Glasperlen 1 mm Durchmesser, 70 Vol.-% Perlenfüllgrad, Durchsatz 60 kg/h, in einer Passage bei einem pH-Wert von 6,8 gemahlen.

45

25 Gew.-% der Pigmentpräparation aus Beispiel 1

75 Gew.-% einer 1,66%igen wässrigen Lösung des Na-Salzes von Bis-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat

Die so erhaltene niedrig-viskose Pigmentlurry wurde anschließend mit Granulat-Sprührocknung auf eine Restfeuchte von 0,4 Gew.-% zu der gewünschten Pigmentzubereitung getrocknet.

50

Diese Zubereitung war bei Prüfung in thermoplastischen Kunststoffen wie PVC, PB, PE im Vergleich zur farbäquivalenten Ausfärbung mit dem Rohpigment gemäß Formel IX (Bsp. 1 aus EP-A-839 879) deutlich besser dispergierbar und farbstärker.

55

Beispiel 8

In einem 2 l-Planschiffskolben mit Mantelheizung, Rührer und Rückflußkühler wurden unter Stickstoff bei einer Rührerdrehzahl von 300 U/min und Raumtemperatur 124,5 g einer oxidativ abgebauten Stärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa. Avebe) mit 86,3% Trockengehalt in 1025 g entionisiertem Wasser dispergiert und durch Erwärmen auf 86°C gelöst. Nacheinander wurden dann 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfat-Lösung sowie 116,1 g einer 3,3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben und die Lösung bei 86°C für 15 min nachgerührt. Dann wurden gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von 90 min bei 86°C die folgenden zwei Lösungen zudosiert:

60

1) Mischung aus 192,8 g Styrol, 115,4 g n-Butylacrylat und 13,0 g Acrylsäure

65

2) 93,7 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

Nach Beendigung der beiden Zuläufe wurde für 15 min bei 86°C nachgerührt, sodann wurden zur Nachaktivierung

DE 100 22 371 A 1

1,2 g tert.-Butylhydroperoxid (85%ige wäßrige Lösung) zugesetzt. Nach weiteren 60 min bei 86°C wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und durch ein 100 µm Polyanid-Filtertuch filtriert. Der pH-Wert der Dispersion wurde mit konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung auf 6,5 eingestellt. Zur Konservierung wurde die Dispersion schließlich mit 0,5 g Preventol® D7 (Bayer AG) versetzt. Man erhielt eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,7%.

5

Beispiel 9

Pigmentpräparation eines anorganischen Farbpigmentes.
In einem Dissolver wurden

- 10 14,6 Gew.-Teile Wasser,
0,2 Gew.-Teile 1,2-Benzisothiazol-3-2H-on (20%ig) sowie
20,2 Gew.-Teile einer 24,7%ig wäßrigen Dispersion des Ppropfcopolymers gemäß Beispiel 8 vorgelegt und homogen
15 gemischt, anschließend
65 Gew.-Teile eines roten Eisenoxidpigmentes (Bayferrox® Rot 130 M, Bayer AG) zugegeben und unter Kühlung bei ei-
ner Umfangsgeschwindigkeit von 16 m/s die Suspension homogenisiert, anschließend der pH Wert mit verdünnter Na-
tronlauge auf pH 8,5 eingestellt.
Durch Zugabe und Homogenierung von weiteren
10,9 Gew.-Teile Polyethylenglykol Molgewicht 400 g/mol,
0,5 Gew.-Teile eines anorganischen Verdickers (Aerosil 380®)
20 erhielt man eine gut fließfähige, lagerstabile Pigmentzubereitung, die hervorragend zur Pigmentierung von wäßrigen Pa-
perstreichfarben und Dispersionsanstrichfarben geeignet war.

Beispiel 10

- 25 Analog zu Beispiel 9, jedoch mit Zugabe von
6,0 Gew.-Teile Polyethylenglykol P 400 statt 10,9 Gew.-Teile ohne Zugabe eines Verdickers, anschließender Verdün-
nung mit weiteren
12,0 Gew.-Teile Wasser
und daran anschließender Granulat-Sprührocknung auf eine Restfeuchte von < 1,0 Gew.-%.
30 erhielt man eine nicht-staubende, sehr gut rieselfähige Pigmentzubereitung, welche sich im Vergleich zu dem eingesetz-
ten Pulverpigment mit deutlich niedriger Scherenergie in wäßrige Dispersionsfarben und Lacksysteme einarbeiten ließ
und zu farbintensiven Ausfärbungen ohne Flokkulation (ohne Rub Out) führte.

Patentansprüche

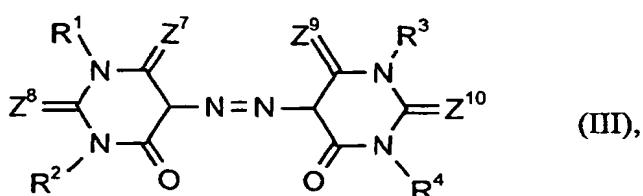
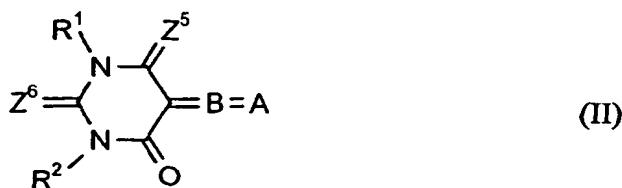
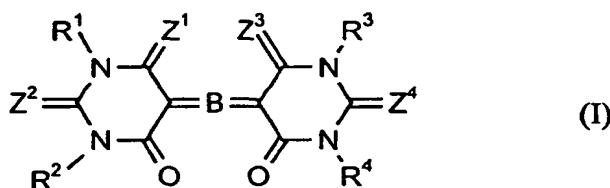
35

1. Feststoffpräparationen, enthaltend
 - a) wenigstens einen partikulären Feststoff,
und
 - b) ein wasserdispergierbares Ppropfcopolymer, aufgebaut aus mindestens einem hydrophoben, ethylenisch
40 ungesättigten Monomer,
gegebenenfalls einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten hydrophilen Monomeren,
sowie wenigstens einem natürlichen Schutzkolloid oder einem aus einem natürlichen Schutzkolloid durch De-
rivatisierung oder thermischen, enzymatischen, oxidativen, hydrolytischen oder bakteriologischen Abbau ge-
wonnenen Schutzkolloid mit einer mittleren Molmasse von $M_n > 500$ g/mol.
2. Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die partik. Feststoffe der Komponente
a) organische oder anorganische Pigmente, Ruße, Metallpigmente, Füllpigmente oder wasserunlösliche oder
schwerlösliche Farbstoffe oder optische Aufheller sind.
3. Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die partikulären Feststoffe der Kompo-
nente a) organische Farbpigmente der allgemeinen (tautomeren) Struktur I, II und/oder III sind sowie deren Salze,
Komplexe, Einschlußverbindungen, feste Lösungen oder Interkalationsverbindungen

55

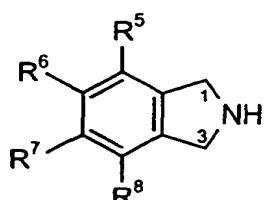
60

65



30

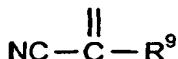
worin R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, insbesondere C₁-C₆-Alkyl, Cycloalkyl, insbesondere C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Aralkyl, insbesondere C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkyl, wie Benzyl oder Ethyl-Phenyl, oder Hetaryl stehen, B den Rest eines Isoindolins der Formel



bedeutet, wobei die Verknüpfung mit den beiden Doppelbindungen in der 1- und 3-Position des Isoindolins erfolgt, und

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, insbesondere F, Cl und Br, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₆-C₁₀-Aryloxy stehen.

A den Rest eines Cyanmethyleins der Formel



bedeutet, worin

R⁹ für einen elektronenanziehenden Rest steht und

Z¹ bis Z¹⁰ unabhängig voneinander für O oder NR¹⁰ stehen,

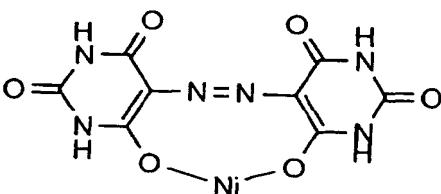
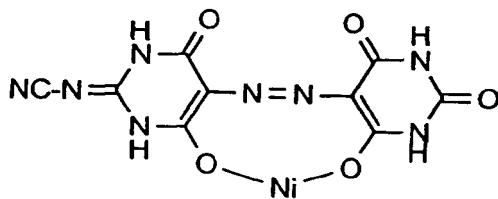
worin

R¹⁰ für Wasserstoff oder Cyan steht.

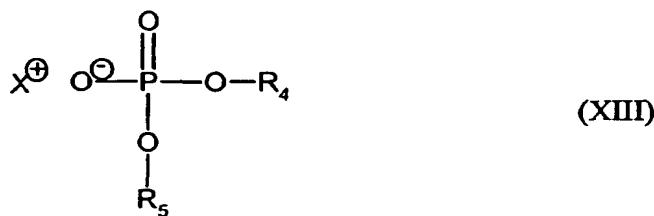
4. Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoff der Komponente a) Pigmenten der Formel (III) der Formel (VIII) oder (DC) entspricht.

60

65



- 20 5. Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment der Formel (III) in Form einer Einschlußverbindung oder Interkalationsverbindung vorliegt, wobei die eingeschlossene Verbindung eine cyclische oder acyclische Verbindung, vorzugsweise Carbonsäure- oder Sulfonsäureamide, Harnstoff oder substituierte Harnstoffe sowie Heterocyclen, insbesondere 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin, Acetoguanamin und Benzoguanamin ist.
- 25 6. Zubereitungen partikulärer Feststoffe gemäß Anspruch 1-5 enthaltend
- a) wenigstens ein partikulärer Feststoff,
 - b) ein wasserdispersierbares Propfcopolymer, aufgebaut aus mindestens einem hydrophoben, ethylenisch ungesättigten Monomer,
- 30 gegebenenfalls einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten hydrophilen Monomeren, sowie wenigstens einem natürlichen Schutzkolloid oder einem aus einem natürlichen Schutzkolloid durch Derivatisierung oder thermischen, enzymatischen, oxidativen, hydrolytischen oder bakteriologischen Abbau gewonnenen Schutzkolloid mit einer mittleren Molmasse von $M_n > 500$ g/mol,
- c) wenigstens ein Dispergiermittel und
 - d) gegebenenfalls Wasser und/oder ein organisches Medium.
- 35 7. Zubereitungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel der Komponente c) eine Verbindung ist aus der Gruppe der gegebenenfalls ionisch modifizierten Phenol-Styrol-Polyglykolether.
8. Zubereitungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel der Komponente c) ein Kondensationsprodukt ist auf Basis von
- A) sulfonierte Aromaten
 - B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls
 - C) einer oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht-sulfonierte Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten.
- 40 9. Zubereitungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel der Komponente c) ein Kondensationsprodukt ist auf Basis von
- A) wenigstens einem sulfonierte Aromaten, ausgewählt aus der Gruppe von Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfonierte Ditolylether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfonierte Diphenylmethan, sulfonierte Biphenyl, sulfonierte Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfonierte Terphenyl und Benzolsulfonsäuren,
 - B) Formaldehyd und gegebenenfalls
 - D) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe von Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Dihydroxydiphenylmethan, Harnstoff, Dimethylolharnstoff, Melamin und Guanidin.
- 45 10. Zubereitungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsprodukte
- einen anorganischen Salzgehalt von < 10 Gew.-%, vorzugsweise < 5 Gew.-%, insbesondere < 1 Gew.-%,
 - einen mittleren Kondensationsgrad von 1 bis 150, vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere 1 bis 5, und einen Restmonomierengehalt von weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-% besitzen.
- 50 11. Zubereitungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel der Komponente c) eine Verbindung ist der Formel (XIII) bis (XV)
- 55
- 60

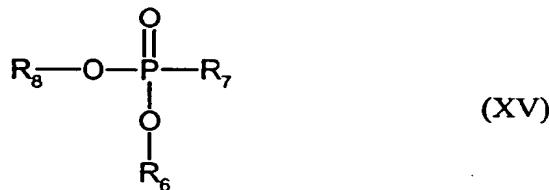


oder



wobei

R_4 und R_5 unabhängig einen organischen Rest mit 1-20 C-Atomen bedeuten und X^{\oplus} für H, oder ein einwertiges Kation steht,



worin

R_6 für H, oder einen organischen Rest mit 1-20 C-Atomen steht,

R_7 $\text{C}_{11}\text{-C}_{22}$ -Alkyl- oder Cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -Aralkyl, oder einen Rest der allgemeinen Formel $-\text{R}_9\text{-O-CO-R}_{10}$ oder

$-\text{R}_9\text{-COO-R}_{10}$ bedeutet, wobei

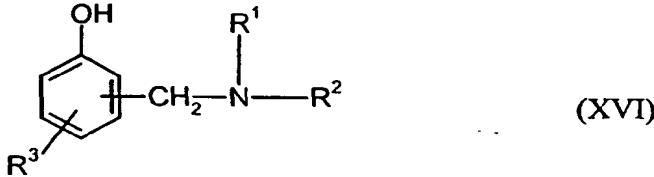
R_9 einen gegebenenfalls substituierten $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylenrest, und

R_{10} einen $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylenrest bedeuten,

insbesondere sei R^7 ein Rest der $\text{C}_4\text{-C}_7$ -Di- oder Tricarbonsäure oder deren Derivate (z. B. Ester), beispielsweise der Rest der Butan-1,2,4-Tricarbonsäure, Ethandicarbonsäure oder deren Derivate,

R_8 für H oder CH_3 steht.

12. Zubereitungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispergiertittel der Komponente c) eine Verbindung ist aus der Gruppe der Oxalkylierungsprodukte, die durch Kondensation von phenolischen OH-gruppenhaltigen Aromaten mit Formaldehyd und NH-funktionellen Gruppen erhältlich sind, vorzugsweise Verbindungen, die durch Oxalkylierung von Verbindungen der Formel (XVI)



erhalten werden, worin

R^1 den einwertigen Rest eines gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs,

R^2 Wasserstoff oder den einwertigen Rest eines gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs und

R^3 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, Halogen, Hydroxy, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkoxy, Carboxy oder $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkoxy carbonyl bedeuten.

wobei als Oxalkylierungsreagenzien vorzugsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Glycid oder Mischungen dieser Verbindungen, insbesondere jedoch Ethylenoxid, gegebenenfalls zusammen mit Propylenoxid, verwendet werden.

13. Zubereitungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiertittel der Komponente c) eine Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe der wasserlöslichen, hydrophilen Polyetherketten aufweisende Polyisocyanat-Additionsprodukte, die vorzugsweise einen Gehalt an Isocyanatgruppen von maximal 1,0 Gew.-% und einem Gehalt an über monofunktionelle Alkohole eingebauten, innerhalb von Polyetherketten angeordneten Ethylen-

DE 100 22 371 A 1

oxideinheiten von 30–99,5 Gew.-% und einem Anteil an ionischen Gruppen von 0–200 Milliäquivalent/100 g Polyisocyanatadditionsprodukten enthalten.

5 14. Zubereitungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel der Komponente c) eine Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe der polymeren Dispergiermittel, vorzugsweise Homo- und Copolymerate, Ppropf- und Ppropfcopolymerate sowie lineare und statistische Blockcopolymere, mit einem Molekulargewicht von 1.000–100.000 g/mol, vorzugsweise 2.000–40.000 g/mol, insbesondere 5.000–30.000 g/mol.

15 15. Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend
a) 10–99,9 Gew.-%, vorzugsweise 40–99 Gew.-% wenigstens eines partikulären Feststoffes der Komponente a)

10 b) 0,1–90 Gew.-% des Ppropfcopolymeren der Komponente b), vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-%.

16. Verfahren zur Herstellung von Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten a) und b) in Wasser mischt und die Mischung von a) und b) gegebenenfalls abtrennt.

17. Verfahren zur Herstellung von Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aufbaukomponenten von b) in Gegenwart der Komponente a) durch Emulsionspolymerisation miteinander umsetzt und die so hergestellte Mischung aus a) und b) gegebenenfalls isoliert.

18. Zubereitungen gemäß Anspruch 6 enthaltend

a+b) 0,1–99 Gew.-% der Feststoffpräparation, enthaltend die Komponenten a) und b)

c) 0,1–100 Gew.-% wenigstens eines Dispergiermittel der Komponente c), bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b), und

d) 0–99 Gew.-% Wasser und/oder organisches Medium.

20 19. Verwendung der Feststoffpräparationen gemäß Anspruch 1 sowie Zubereitungen gemäß Anspruch 6 zum Pigmentieren von natürlichen oder synthetischen Materialien, insbesondere von wässrigen und nicht wässrigen Anstrichmitteln, Beschichtungsmassen für Gewebe und Papier, Papier in der Masse, Baustoffen, natürlichen und synthetischen Polymeren sowie Drucktinten, insbesondere Ink-Jet Tinten.

25

30

35

40

45

50

55

60

65